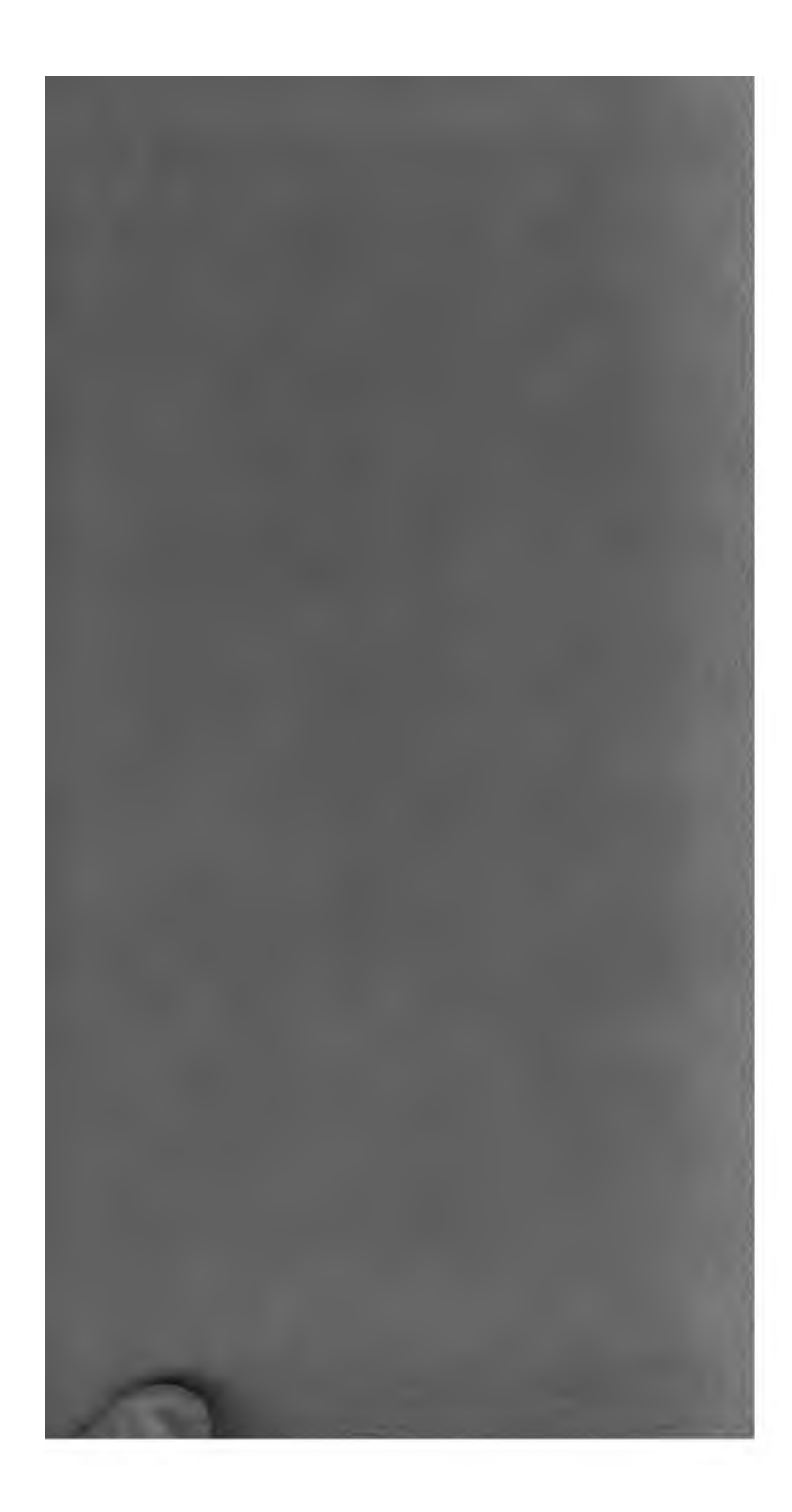

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906846 2













JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

JAHRGANG 1836.

DRITTER BAND.

MIT ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG 1836.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ANTHON, BLEY, CREUZBURG, HEINE, HORNUNG, HÜNEFELD, JORDAN, LAMPADIUS, MEYER, WACKENRODER

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

D. FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

NEUNTER BAND.

MIT ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG 1836.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des neunten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zur unorganischen Chemie, in mineralogischer, analytischer und technischer Beziehung.

Organische und agronomische Chemie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Zweites Heft.

Metallurgische und mineralogische Chemie.

Kohle.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Drittes Heft.

Agricultur-Chemie.

Runkelrübenzucker.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Viertes Heft.

Zur analytischen Chemie.

Zur Pflanzenphysiologie und organischen Chemie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Fünftes Heft.

Organische Chemie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Sechstes Heft.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Siebentes und achtes Heft.

Gehaltsbestimmungen.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

Zur unorganischen Chemie, in mineralogischer, analytischer und technischer Beziehung.

I.

Fabrication des Bittersalzes aus Magnesit,

von

E. F. Anthon.

In manchen Gegenden findet sich Magnesit in grosser Menge vor, welcher, abgesehen von einem geringen zufälligen Quarz- und Eisenoxydgehalt, ganz aus einfach kohlensaurer Bittererde besteht.

Wenn je es sich rentirt hat, aus Dolomit Bittersalz im Grossen zu erzeugen, so muss dieses in einem noch weit höheren Grade mit dem Magnesit Statt finden, wovon ich mich denn auch zur Genüge überzeugt habe. In Nachfolgendem werde ich das Verfahren beschreiben, nach welchem ich schon beträchtliche Mengen eines fast chemisch reinen, blendend weissen Bittersalzes erzeugt habe.

Der Magnesit wird, so wie er aus dem Bruche kommt, mittelst eines grossen Hammers in kleine Stücke zerschlagen, und unter einer Stampfe gepülvert. Das zu grobe durch das Sieb abgeschiedene Pulver kommt wieder in die Stampfe. Je feiner der Magnesit gestossen wird, um so schneller findet dann die Neutralisation Statt.

Von dem Magnesitpulver werden nun 80—100 Pf. in einen Bottich gegeben (welcher ungefähr 5—6 Centner Wasser fassen kann) und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, dem man nachher allmählig so lange mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnte Schwefelsäure zusetzt, als noch ein

Aufbrausen entsteht. Man verdünnt die Schwefelsäure immer erst, wenn man dieselbe verwenden will, damit durch die dann erwärmte Säure die Neutralisation nicht zu langsam geschehe. Die Neutralisation muss allmählig und zwar auf die Weise geschehen, dass man 2—3 Pf. Schwefelsäure zum Magnesitbrei giesst, umrührt, und mit dem weiteren Zugiessen so lange wartet, bis das heftigste Aufbrausen vorüber ist. Beobachtet man diese Vorsichtsmaassregel nicht, so steigt die Masse zuweilen über. Wird beim Neutralisiren die Masse etwas zu dick, so hilft man sich dadurch nach, dass man etwas Wasser zugiesst. Inzwischen ist es besser, die Masse etwas dick werden zu lassen, weil dann ein Uebersteigen nicht so leicht Statt finden kann. Nach 2—2½ Stunden wird man mit dem Eintragen der Schwefelsäure fertig sein. Während dieser Zeit erhitzt man Wasser zum Sieden, von welchem man jetzt dem Gemische (anfangs sehr allmählig), so lange zusetzt, bis die Auflösung ein specifisches Gewicht von 1,260 im Sommer, und 1,220—1,230 im Winter zeigt. Nun versucht man, ob die Flüssigkeit nicht zu stark sauer ist, in welchem Falle man noch etwas Magnesit zusetzt, und überlässt dieselbe dann 30—40 Stunden der Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit hat das Unaufgelöste sich zu Boden gesetzt, und in der überstehenden Flüssigkeit befindet sich das mit etwas Eisenoxyd verunreinigte Bittersalz. Um dasselbe nun zu reinigen, lässt man die Auflösung ab, giebt sie in einen mehr tiefen als flachen Kessel, versetzt sie mit ungefähr 1 Procent Magnesit und lässt sie 2 Stunden kochen, wodurch alles Eisen gänzlich als Oxyd niedergeschlagen wird. Man verdünnt die Lauge jetzt wieder auf 1,260 und giebt sie zum abermaligen Absetzen in Bottiche. Dieses Verdünnen der Lauge muss desshalb geschehen, dass sich die zum Ablassen der Lauge bestimmten Hähne nicht durch krystallisirendes Bittersalz verstopfen. Nachdem die Lauge sich beinahe geklärt hat, wird sie in Bottichen, welche eine Lage grob pülverisirter Knochenkohle enthalten, filtrirt und in kupfernen Kesseln so weit abgedampft, bis sie ein specifisches Gewicht von 1,350—1,360 hat. Weiter darf man die Lauge nicht concentriren, weil sonst zu dicke Krystalle erhalten werden, wie man sie im Handel nicht liebt. Wenn die Lauge den gehörigen Grad der Concentration hat, wird sie abgelassen, in grosse Schüsseln ver-

theilt und 12—15 Stunden der Ruhe überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wird die überstehende Lauge abgegossen, das Bittersalz herausgenommen und zum völligen Abträufeln in Zukkerhutformen gegeben. Nachdem auch dieses geschehen, wird es in die bis auf 30—35° C. erhitzte Trockenkammer gebracht, worin es 24—36 Stunden, oder so lange bleibt, bis es gehörig abgetrocknet ist.

Ich füge nun noch eine Tabelle bei, aus welcher man den Gehalt einer Bittersalzlauge nach dem specifischen Gewichte bestimmen kann Die in dieser Tabelle angegebenen Zahlen sind durchgängig die Resultate von Versuchen, nicht aber von Rechnungen.

Bittersalzlauge von folgendem specifischem Gewicht bei 15° C.	enthielt in 1000 Theilen folgende Theile krystallisirtes Bittersalz.
1,006	9,9
1,010	19,6
1,016	29,1
1,020	38,4
1,024	47,6
1,029	56,6
1,034	65,4
1,039	47,07
1,043	82,5
1,046	90,9
1,050	99,09
1,055	107,1
1,059	115,04
1,064	122,8
1,068	130,4
1,072	137,9
1,075	145,2
1,080	152,5
1,084	159,6
1,088	166,6
1,091	173,5
1,095	180,3
1,098	186,9
1,101	193,5
1,104	200,0
1,107	206,3
1,111	212,6
1,114	218,7
1,117	224,8
1,120	230,7
1,124	236,6
1,128	242,4
1,131	248,1
1,134	253,7
1,137	259,2
1,140	264,7
1,143	270,07
1,145	275,3
1,147	280,5
1,150	285,7
1,153	290,7
1,155	295,7
1,158	300,6
1,161	305,5
1,164	310,3
1,166	315,06
1,168	319,7
1,170	324,3
1,172	328,8

Bittersalzlauge von folgendem specifischem Gewicht bei 15° C.	enthielt in 1000 Theilen folgende Theile krystallisirtes Bittersalz.
1,174	333,3
1,207	375,0
1,230	411,7
1,250	444,4
1,270	473,6
bei 27,5 C.	
1,282	500,0
bei 52,5 C.	
1,294	523,8
bei 37,5 C.	
1,304	545,4.

II.

Analyse eines Hohofenbruchs,

von

E. F. Anthon.

Man hat auf einem böhmischen Eisenwerke versuchsweise aus einem Ofenbruch durch Behandlung mit Kohle und Kupfer ein gutes Messing erzeugt. Jener Bruch hat ein steinartiges Ansehen und in gepülvertem Zustand eine schmuzig graugrünlichgelbe Farbe und setzte sich eine Zeit lang (nämlich so lange als man zinkhaltige Eisensteine verarbeitete) im untern Theile des Hohofens in Menge an. Es schien mir interessant, die Bestandtheile desselben kennen zu lernen und ich unterwarf daher denselben einer Analyse, welche ich in Nachfolgendem mittheile.

Gang der Analyse:

a) Glühen des gepülverten Steins.

b) Behandlung desselben mit Chlorwasserstoffsäure.

c) Untersuchung des darin unauflöslichen Rückstandes.

d) Behandlung der sauren Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas.

e) Untersuchung des hierdurch entstandenen Niederschlags.

f) Behandlung der bereits mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagenen sauren Auflösung mit Schwefelwasserstoffammoniak.

g) Untersuchung des hierdurch entstandenen Niederschlags.

h) Untersuchung der mit Schwefelwasserstoffammoniak niedergeschlagenen Flüssigkeit.

a) 100 Theile des gepülverten Steins bis zum Glühen erhitzt, erlitten keinen Gewichtsverlust.

b) Dieselben lösten sich in gelinder Wärme in Chlorwasserstoffsäure leicht und ohne Brausen auf, mit Hinterlassung eines schwärzlichen Rückstandes.

c) Dieser letztere enthielt mechanisch eingemengten Quarz, von welchem die leichteren flockigen Theile mit Leichtigkeit durch Schlämmen abgesondert wurden. Der Quarz wog 4,5. Die abgeschlämmten und getrockneten Theile waren schwärzlich, und wogen, nachdem sie gelinde geglüht wurden, 2,5. Dieselben bestanden aus Kieselerde mit geringen Antheilen Kobalthyperoxyd.

d) Durch die klare saure Auflösung wurde jetzt Schwefelwasserstoffgas in Ueberschuss geleitet. Hierdurch entstand nur ein geringer flockiger braunrother Niederschlag, welcher getrocknet 0,9 an Gewicht betrug.

e) Um zu erfahren, was dieser Niederschlag sei, wurde er in mit Chlorwasserstoffsäure versetzter Salpetersäure aufgelöst, vom ausgeschiedenen Schwefel getrennt, durchs Abdampfen zur Trockne von der überschüssigen Säure befreit, wieder in Wasser aufgelöst, und mit Reagentien geprüft. Die Auflösung gab mit reinem Kali einen flockigen weissen Niederschlag, welcher im Ueberschuss von Kali nur theilweise löslich war. Der in Kali unauflösliche Theil löste sich, nachdem er gut gewaschen war, leicht und völlig in Schwefelsäure auf. Ferner verursachte Schwefelwasserstoffammon einen rothbraunen, Kaliumeisenkyanid einen gelben in Chlorwasserstoffsäure löslichen, und Schwefelsäure einen weissen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. Der aus der sauren Auflösung mittelst Schwefelwasserstoffgas erhaltene Niederschlag war also ein Gemisch von Schwefelblei und Schwefelkadmium in ziemlich gleichen Verhältnissen, und entsprach also ungefähr 0,8 der Metalloxyde.

f) Die saure Auflösung, welche Schwefelwasserstoffgas nicht mehr veränderte, wurde nun mit Ammon neutralisirt und mit überschüssigem Schwefelwasserstoffammon versetzt, wodurch ein sehr reichlicher anfangs schmuzig röthlichweisser, später aber schwarzer Niederschlag entstand.

g) Dieser Niederschlag wurde gewaschen, in Königswasser aufgelöst, durch theilweise Verdampfung die überschüssige Säure zum grössten Theil verjagt, mit Wasser verdünnt, vom

Schwefel getrennt und Ammon in Ueberschuss zugesetzt, und einige Zeit digerirt. Die Wirkung hiervon war, dass vieles in die Auflösung ging und einen rothbraunen Bodensatz liess, welcher nach dem Trocknen und gelinden Glühen 13,9 betrug, und Eisenoxyd war. Demselben war keine Thonerde beigemischt. Jetzt wurde die zuerst von dem Niederschlag abgegossene ammoniakalische Flüssigkeit mit den übrigen Waschwassern gemischt, mit Salpetersäure neutralisirt, und vorsichtig mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen. Der erhaltene schneeweisse Niederschlag gab nach dem Waschen, Trocknen und Glühen einen noch weissen Rückstand, welcher 74,9 wog, und reines Zinkoxyd war.

h) Die über dem durch Schwefelwasserstoffammon entstandenen Niederschlag stehende Flüssigkeit wurde zur Trockne abgedampft, und das erhaltene Salz in einem Platintiegel geglüht. Dadurch verflüchtigte sich der grösste Theil und es blieb 3,7 Chlorcalcium zurück, welches also 1,7 Kalkerde entsprach.

Resultat.

100 Theile dieses Ofenbruchs enthielten also:

mechanisch eingemengte Quarztheile . . .	4,3
Kieselerde mit etwas Kobalthyperoxyd . .	2,5
Blei- und Kadmiumoxyd	0,8
Eisenoxyd	13,9
Zinkoxyd	74,9
Kalkerde	1,7
	98,1
Verlust .	1,9
	100,0.

III.

Ueber Wolframsäurehydrat,

von

E. F. Anthon.

In einem früheren Aufsatz dieser Zeitschrift führte ich an, dass der weisse Niederschlag, welchen man erhält, wenn man eine verdünnte Auflösung eines wolframsauren Alkalis mittelst einer verdünnten Säure niederschlägt, Wolframsäurehydrat sei. Weitere Versuche lehrten mich folgende Eigenschaften desselben, so wie seine nähere Zusammensetzung kennen.

Das Wolframsäurehydrat wird, wie schon erwähnt, dann

erhalten, wenn man eine verdünnte Auflösung irgend eines wolframsauren Alkalis mit einer verdünnten Säure fällt. Auch bildet es sich bei fortgesetztem Waschen der wasserfreien gelben Wolframsäure, wobei das Waschwasser milchig wird und trüb durchs Filter geht. Beim Vermischen einer warmen verdünnten Auflösung von einfach wolframsaurem Kali oder Natron mit verdünnter Salpetersäure entsteht anfangs kein Niederschlag; beim Erkalten aber setzt sich eine weisse sehr voluminöse Gallerte ab.

Das Wolframsäurehydrat ist nicht krystallisirbar, sondern amorph. Auf die erst angegebene Weise dargestellt, ist es entweder gelblichgrau, glänzend und durchscheinend, oder schwarz, glänzend und undurchsichtig. Es ist in 250—300 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich; wenn es fein pulverisirt ist, so löst es sich bei anhaltendem Kochen in 30 Theilen Wasser auf, wo dann beim Erkalten die Flüssigkeit trübe und opalisirend wird. Der Zusatz irgend einer starken Säure bringt in der Auflösung des Wolframsäurehydrats keine Veränderung hervor. Es reagirt sauer. Wird es im frisch niedergeschlagenen Zustand unter Wasser aufbewahrt, so färbt es sich häufig, auch selbst wenn es nicht den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt ist, blau. Ein Chlorgehalt des Wassers verhindert das Blauwerden. Auch die überstehende klare Auflösung färbt sich violett. Durch Glühen verliert es sein Wasser und wird blauschwarz. Wird es dann mit Salpetersäure übergossen, gekocht, zur Trockne abgedampft und beim Luftzutritt geglüht, so erhält man gelbe Wolframsäure, ohne dass eine Gewichtsveränderung Statt gefunden hat. Im frisch gefällten Zustand ist es in Alkalien (in den kohlensauren unter Aufbrausen) leicht löslich; schwieriger aber, wenn es durch Glühen wasserfrei gemacht worden ist. Heisse concentrirte Schwefelsäure wirkt so wie die Glühhitze auf das Wolframsäurehydrat.

Das Wolframsäurehydrat besteht aus:

Wolframsäure .	86,5
Wasser . .	13,5

Der Berechnung nach also aus:

1 M. Gew.	Wolframsäure	= 120	=	86,95
2 - -	Wasser .	= 18	=	13,05
1 - -	Wolframsäurehydrat	138.		100,00.

IV.

Ueber eine blaue und eine gelbe Malerfarbe aus Wolfram,

von

E. F. Anthon.

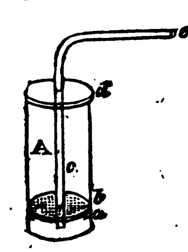
Es kommt jetzt an mehreren Orten Wolfram in sehr grosser Menge vor (namentlich in Zinnwald und Schlaggenwald in Böhmen), welcher ungenützt auf die Halden geworfen wird.

Der billige Preis, zu welchem derselbe zu haben ist, machte den Wunsch in mir rege, denselben technisch angewendet zu sehen. Zu dem Ende stellte ich eine Reihe von Versuchen an, und es gelang mir, das Wolframsuboxyd und die Wolframsäure so darzustellen, dass beide schöne Malerfarben abzugeben im Stande sind. Ersteres nämlich eine blaue, und letztere eine gelbe. Mann kann dieselben Wolframblau und Wolframgelb nennen und sie auf folgende Weisen darstellen.

1) Wolframblau.

Man bereite sich auf eine billige Weise doppelt wolframsaures Ammoniak, was dadurch geschehen kann, dass man in schmelzendes kohlensaures Kali so lange fein pulverisirten Wolfram einträgt, bis kein Aufbrausen mehr entsteht, die Mischung erkalten lässt, zerstösst, mit Wasser auskocht, filtrirt, zum Sieden erhitzt, Salzsäure im Ueberschuss zusetzt, noch $1/4$ Stunde im Kochen erhält, dann in Wasser schüttet, den Niederschlag auswäscht, und trocknet. Von dieser Wolframsäure wird nun so viel in Ammoniak aufgelöst, als dieses aufzulösen vermag, filtrirt und gelinde abgedampft, wobei dann das doppelt wolframsaure Ammoniak in Menge krystallisirt. Auch kann man das doppelt wolframsaure Ammoniak noch auf einem einfacheren Wege erhalten, wenn man nämlich die Auflösungen, die man durch das Auslaugen der obigen geschmolzenen Masse erhalten hat, concentrirt und dann eine ebenfalls concentrirte Auflösung von Salmiak zusetzt, wobei sogleich ein krystallinischer Niederschlag von doppelt wolframsaurem Ammoniak entstehen wird, welcher sich beim Erkalten noch beträchtlich vermehrt. Um aus diesem Salze nun das Wolframblau darzustellen, hat man nur nöthig, dasselbe 12—15 Minuten stark roth zu glühen und während dieser Zeit trocknes

Wasserstoffgas darüber zu leiten. Ich habe diese Operation in einer Glasröhre oder einem Glaskolben vorgenommen, jedoch ist diese Weise nicht geeignet das Wolframblau im Grossen darzustellen. Zu letzterem Endzweck schlage ich folgenden Apparat vor.



A ist ein oben offener und unten geschlossener Cylinder von Gusseisen, welcher circa 10'' Höhe und 3'' innern Dirchmesser hat. Die Dicke des Eisens kann $1\frac{1}{4}$—$1\frac{1}{2}$''' betragen. An der innern Seite desselben, nicht weit vom Boden, befindet sich ein hervorspringender Rand a, um den mit feinen Löchern versehenen herausnehmbaren Boden b darauf legen zu können. Dieser Boden hat in der Mitte ein Loch, durch welches gerade die Röhre c (welche am besten ein enger gebogener Flintenlauf sein kann) passt. d ist ein gusseiserner Deckel, der nur in der Mitte ein Loch hat, in welches ebenfalls die Röhre c passt.

Um nun mittelst dieses Apparates Wolframblau darzustellen, legt man den Boden b ein, steckt durch das Loch die Röhre c, füllt den obern Raum des Cylinders bis zum Rande mit dem auf die beschriebene Weise dargestellten doppelt wolframsauren Ammoniak (welches gröblich gerieben ist), giebt den Deckel d darauf, ohne ihn jedoch zu lutiren, setzt den Apparat in einen Windofen, und verbindet das Ende der Röhre bei e mit der Zuleitungsröhre für das Wasserstoffgas, fängt dann an zu heizen und Wasserstoffgas einzuleiten. Von dem Zeitpunct an, wo der Cylinder stark rothglüht, erhalte man diesen Hitzgrad noch 12—15 Minuten, während dem immer Wasserstoffgas eingeleitet wird. Nach Verlauf dieser Zeit nimmt man den Apparat aus dem Ofen, oder lässt ihn in demselben erkalten. Man findet dann beim Auseinandernehmen desselben 83—85 Procente (von dem angewandten Gewichte des doppelt wolframsauren Ammoniaks) eines schönen, intensiv dunkelblauen, zarten Wolframblaues, welches in der Wasser-, Oel- und wahrscheinlich auch in der Porcellain-Malerei zu gebrauchen ist. Das Wolframblau ist billiger zu erzeugen als Königsblau. Es ist sowohl für sich als in Mischungen am Lichte beständig.

2) Wolframgelb.

Das Wolframgelb ist weniger umständlich darzustell'en als das Wolframblau, wesshalb es auch zu einem bedeutend billigeren Preis zu erzeugen ist. Es lässt sich auf mehrfache Weise und von verschiedenen Nüancen bereiten.

a) Man bereite sich (wie beim Wolframblau) einfach wolframsaures Kali, und schlage mit der Auflösung desselben eine Auflösung von salzsaurem Kalke nieder. Den entstandenen Niederschlag von wolframsaurem Kalk wasche und trockne man. Jetzt erhitze man Salpetersäure oder Salzsäure, welche mit 1½ Theil, oder Schwefelsäure, welche mit 3 Theilen Wasser verdünnt wurde, zum Sieden, und trägt dann allmählig wolframsauren Kalk, den man zuvor mit etwas Wasser abgerieben hat, ein. Das Eintragen darf aber nicht bis zum Abstumpfen der Säure fortgesetzt werden, sondern diess muss immer bedeutend vorwaltend bleiben. Man lässt dann die Mischung noch ¼ Stunde im Sieden, giesst den noch heissen Rückstand in Wasser und wäscht das sich absetzende Wolframgelb aus. Mit dem Auswaschen muss aber sogleich aufgehört werden, wenn das Waschwasser anfängt milchig zu werden, weil sonst die Farbe viel an Lebhaftigkeit verliert. Man nimmt die Darstellung des Wolframgelbs am besten in, im Sandbade liegenden Retorten vor, um durch das immer Statt findende Spritzen keinen Verlust zu erleiden, und um die verdampfende Säure in einer Vorlage auffangen zu können. Das gebildete Kalksalz, was in das Waschwasser übergeht, kann immer wieder zur Bereitung von wolframsaurem Kalke benutzt werden.

b) Man zersetzt wie bei a in einer Mischung von 5 Theilen Salzsäure 1 Theil Salpetersäure und 6—8 Theilen Wasser den wolframsauren Kalk.

c) Man zersetzt wie bei a in einer Auflösung von doppelt chromsaurem Kali, welcher ⅓ Schwefelsäure zugemischt ist, den wolframsauren Kalk.

d) In eine siedend heisse Mischung von 5 Theilen Salzsäure, 1 Theil Salpetersäure und 5—6 Theilen Wasser bringt man allmählig fein pulverisirtes einfach wolframsaures Natron oder Kali, erhält noch ¼ Stunde im Sieden und verfährt dann wie bei a.

Das nach a dargestellte Wolframgelb ist feurig citronengelb mit einem schwachen Stich ins Grüne. Das nach b er-

haltene hat dieselbe Nüance von Gelb, aber ohne den Stich ins Grüne. Nach c wird ein mittelhelles, etwas mattes Orangegelb erhalten, und nach d ein sehr schönes, feuriges, helles Orangegelb, welches letztere aber leider die Eigenschaft hat, am Sonnenlichte zu grünen, wesswegen es sich auch wohl nur zu Mischungen für Grün eignen dürfte. Diese Eigenschaft, am Sonnenlichte zu grünen, rührt von einem geringen Alkaligehalte her, welcher durch Auswaschen nicht zu entfernen ist. Das nach a, b und c dargestellte Gelb besitzt diese Eigenschaft nicht. Das Wolframgelb eignet sich zur Oel- und Wassermalerei, sowohl für sich als besonders zu Mischungen für Grün.

V.

Trennung der Bittererde von der Kalkerde und Thonerde,

von

E. F. Anthon.

Die Trennung der Bittererde von der Kalkerde ist, man mag dieselbe nach was immer für einer der bekannten Methoden vornehmen, stets etwas umständlich. Leicht kann man beide Erden von einander trennen, wenn man sich dazu des einfach wolframsauren Natrons bedient. Die Trennung beruht darauf, dass die Auflösung dieses Salzes die Auflösungen der Bittererde, wenn dieselben nicht gar zu concentrirt sind, unverändert lässt, während es die Auflösungen der Kalkerde und Thonerde vollständig niederschlägt. Ein geringer Ueberschuss von Säure, oder vorhandenes freies Ammoniak oder dessen Salze verhindern die Fällung der Kalkerde nicht. Bei der Trennung ist es übrigens rathsam, die Auflösungen im neutralen Zustand anzuwenden. In allen näher untersuchten Fällen bestand der Niederschlag aus einfach wolframsaurem Kalk.

In der nicht zu sehr concentrirten, neutralen Auflösung der Bittererde, auch wenn sie freies oder Chlorwasserstoffammonium enthält, entsteht durch einfach wolframsaures Natron keine Fällung. Enthält hingegen die Auflösung der Bittererde freie Säure, so kann dann ein Niederschlag von Wolframsäurehydrat entstehen.

Die neutralen und sauren Salze der Thonerde werden ebenfalls aus ihren Auflösungen als einfach wolframsaures Salz gefällt. Chlorwasserstoffammon verändert die Reaction nicht. Enthält hingegen ein saures Thonerdesalz freie Weinsteinsäure, so entsteht keine Fällung. Oxalsäure bewirkt diese Verhinderung der Fällung nicht.

Vergleichen wir noch weiter das Verhalten des einfach wolframsauren Natrons zu aufgelösten Metalloxyden, so finden wir, dass sich noch in vielen Fällen dasselbe zur Trennung dieser von der Bittererde zweckmässig gebrauchen lasse.

VI.

Analyse einer Kobaltspeise,

von

E. F. Anthon.

Die Schwierigkeit, aus einer aus dem böhmischen Erzgebirge bezogenen Kobaltspeise ein gutes brauchbares Nickel darzustellen, machte die Analyse derselben nothwendig, um besonders den Bestandtheil aufzufinden, welcher Ursache war, dass das aus dieser Speise erhaltene Nickel sich nicht wohl für die Fabrication des Neusilbers eignete. Dieses Nickel legirte sich nur schwierig und das daraus dargestellte Neusilber war nicht geschmeidig genug, um gehörig bearbeitet werden zu können.

Gang der Analyse.

a) Behandlung der Speise mit Salpetersäure.

b) Untersuchung des unlöslichen Rückstandes und des bei der Verdünnung der Auflösung entstandenen Niederschlags.

c) Behandlung der sauren Auflösung mittelst Schwefelwasserstoffgas.

d) Untersuchung des hierdurch entstandenen Niederschlags.

e) Behandlung der mit Schwefelwasserstoffgas bereits gefällten Auflösung mit Schwefelwasserstoffammon.

f) Untersuchung des hierdurch entstandenen Niederschlags.

a) 100 Theile der fein pulverisirten Speise wurden mit überschüssiger mässig starker Salpetersäure erst bei gelinder Temperatur, dann bei der Siedhitze behandelt. Als sich keine salpetrige Säure mehr entwickelte, und die gegenseitige Reaction vorüber war, hatte sich die Speise beinahe völlig aufge-

löst. Die Auflösung wurde jetzt mit Wasser verdünnt, wodurch ein reichlicher weisser Niederschlag entstand. Nachdem sich derselbe abgesetzt hatte, was schnell geschehen war, wurde die überstehende, klare, grüne Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand gewaschen, und die Waschwasser der erst abgegossenen Flüssigkeit zugemischt, und mit A bezeichnet einstweilen bei Seite gestellt.

b) Der bei a verbliebene Rückstand wurde jetzt, ohne Wärme anzuwenden, in Salpetersäure aufgelöst. Hierbei blieb ein Rückstand, welcher nach dem völligen Trocknen 6,9 Theile an Gewicht betrug und Schwefel war. Die salpetersaure Auflösung zur Trockne abgedampft und im Platintiegel bis bald zum beginnenden Rothglühen erhitzt, hinterliess 19,5 Wismuthoxyd $\dot{B}$; 17,5 Wismuth entsprechend.

c) In die saure Flüssigkeit A wurde jetzt so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis, nachdem dieselbe aufgekocht wurde, auf neuerdings eingeleitetes Wasserstoffgas kein Niederschlag mehr entstand. Der hierdurch entstandene reichliche Niederschlag war gelb und mit vielen braunen Theilen untermischt.

d) Der nach c erhaltene Niederschlag wurde, nachdem er gut gewaschen war, noch feucht mit etwas Ammon gemischt und dann mit überschüssigem Schwefelwasserstoffammon versetzt und einige Zeit digerirt. Hierdurch löste sich der grösste Theil auf und es blieb ein dunkelbrauner Rückstand. Die klare Auflösung wurde abgegossen, der Rückstand ausgewaschen, die vereinigten Flüssigkeiten mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Derselbe war Schwefelarsen $\dddot{A}$, betrug 49,2 im Gewicht und entsprach also 29,9 Arsen. Der unaufgelöste braune Bodensatz wurde nun mit Salpetersäure, welcher etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt war, in der Wärme behandelt, die Auflösung durch Filtration vom ausgeschiedenen Schwefel getrennt, und mit überschüssigem Ammon versetzt. Hierdurch entstand ein weisser Niederschlag und die überstehende Flüssigkeit war jetzt blau gefärbt. Der in Ammon unlösliche weisse Rückstand, gab nach dem Trocknen und Erhitzen bis bald zum Glühen 4,5 Wismuthoxyd $\dot{B}$; 4 Wismuth entsprechend. Die klare ammoniakalische blaue Auflösung wurde mit Salpetersäure

neutralisirt, mit kohlensaurem Kali niedergeschlagen, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und geglüht. Hierdurch wurde 1,9 Kupferoxyd $\dot{C}$ erhalten; 1,5 Kupfer entsprechend.

e) Die obige saure Flüssigkeit, in welcher Schwefelwasserstoffgas keine Veränderung mehr hervorbrachte, wurde nun mit Ammon neutralisirt, und mit überschüssigem Schwefelwasserstoffammon versetzt, wodurch ein reichlicher schwarzer Niederschlag entstand. Die Mischung wurde zum Sieden erhitzt, und der Niederschlag gewaschen.

f) Der bei e erhaltene schwarze Niederschlag wurde jetzt in mit Chlorwasserstoffsäure versetzter Salpetersäure in gelinder Wärme aufgelöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt, vom ausgeschiedenen Schwefel getrennt, mit Chlorwasserstoffammon und dann mit freiem Ammon versetzt. Hierdurch wurde der grösste Theil aufgelöst und es hinterblieb nur ein Rückstand, welcher nach dem Waschen, Trocknen und Glühen 1,7 Theile an Gewicht betrug und Eisenoxyd $\ddot{\bar{F}}$ war; entsprechend 1,1 Eisen. Die Auflösung wurde mit überschüssiger Aetzkalilauge versetzt, wodurch ein reichlicher apfelgrüner Niederschlag erhalten wurde, welcher gewaschen, getrocknet und geglüht 50,9 Nickelhyperoxyd $\ddot{\bar{Ni}}$ gab; entsprechend 36,2 Nickel.

Die nun noch übrige Flüssigkeit, von kaum merklicher röthlicher Farbe, gab, nachdem sie mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt wurde, mit kohlensaurem Kali einen Niederschlag, welcher nach dem Waschen, Trocknen und Glühen 1,8 Kobalthyperoxyd $\ddot{\bar{Co}}$ lieferte; entsprechend 1,3 Kobalt.

g) Die durch Schwefelwasserstoffammon niedergeschlagene Flüssigkeit enthielt jetzt weiter nichts mehr, als die durch die Manipulation entstandenen Ammoniaksalze.

Resultat.

In 100 Theilen enthielt diese Speise also:

Schwefel . .	6,9
Wismuth . .	21,5
Arsen . .	29,9
Kupfer . .	1,5
Eisen . .	1,1
Nickel . .	36,2
Kobalt . .	1,3
	98,4
Verlust .	1,6
	100,0.

Diejenige Darstellungsweise, nach welcher ich aus dieser Speise kein gutes Nickel erhielt, war nur auf abgesaigerte oder sonst wismuthfreie Speise berechnet. Es ist also klar, dass der sehr beträchtliche Wismuthgehalt der Speise Ursache an der Unbrauchbarkeit des Nickels war. Häufig habe ich Gelegenheit gehabt, die Beobachtung zu machen, dass Nickel und Arsen in der Speise in bestimmten Verhältnissen vorkommt, und dass also eine Speise, welche reichhaltig an Nickel ist, auch mehr Arsen enthält, als eine nickelärmere Speise. Beide Metalle scheinen in solchen Verhältnissen vorzukommen, dass sie als halb Arseniknickel erscheinen. In diesem Falle wäre also die Speise ihrem Wesen nach ein $1/2$ Arseniknickel mit mehr oder weniger fremden Beimischungen. Dieses $1/2$ Arseniknickel ist aller Wahrscheinlichkeit nach Product der Röstung der Kobalterze, und zwar vermuthlich des darin vorkommenden Kupfernickels, (einfach Arseniknickel); indem bekanntlich letzterer beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen 13—15 Procent verliert, also auch unter diesen Umständen in $1/2$ Arseniknickel übergeht.

VII.

Ueber ein auf trocknem Wege erhaltenes schwefelsaures Tripelsalz von Eisen, Thonerde und Kali mit Wasser,

vom

Oberbergingenieur Dufrénoy.

(Aus Annales des mines, troisième série, tome IX, Ire livraison de 1836 S. 165.)

Der Boden der Solfatara nahe bei Neapel besteht aus thonigem Erden, die durch Zersetzung trachytischer Gesteine hervorgebracht worden sind, welche die Wände dieses ungeheueren Trichters bilden. Die Schwefeldämpfe, die beständig aus diesem Gebirge aufsteigen, setzen in Mitte dieser thonigen Erden eine grosse Menge Schwefel ab. Diese Substanz ist darin auf eine ziemlich regelmässige Weise verbreitet, dergestalt, dass man die ganze Masse durch kleine Schächte bearbeitet, die ungefähr 45 Fuss Tiefe haben. Da die Temperatur, je nachdem man sich von der Oberfläche entfernt, bedeutend steigt,

so kann man diese Schächte über diese Grenze hinaus nicht tief treiben.

Die mit Schwefel vermischten Erden werden in steinernen Gefässen, die ungefähr zwei Fuss Höhe und sechs Zoll im Durchmesser haben, der Destillation unterworfen. Wenn man nach der Destillation die Erden wegnimmt, so findet man zuweilen im Mittelpuncte des Rückstandes eine Masse sehr reiner Krystalle, die einen Klumpen von anderthalb bis zwei Zoll im Durchmesser bilden.

Diese Krystalle machen nach der Analyse, die ich damit angestellt habe, ein schwefelsaures Tripelsalz von Eisen, Thonerde, und Kali mit Wasser aus; ihre Gestalt ist ein regelmässiges Oktaëder. Die meisten dieser Krystalle zeigen auf ihren Kanten Rudimente von kleinen Flächen des Rhomben-Dodekaëders, und bei einigen werden die Ecken durch quadratische Abstumpfungen, die dem Cubus angehören, versetzt. Diese Modificationen gehören alle zu dem regelmässigen Systeme und lassen über die Gestalt des Salzes keinen Zweifel, dessen Untersuchung der Gegenstand dieser Abhandlung ist.

Seine Farbe, die in einem sehr dunkeln Bouteillengrün besteht, eben so wie der sehr lebhafte Glanz der Flächen dieser Krystalle geben diesem Salze die grösste Analogie mit dem Pleonaste.

An der Luft verändert es sich nicht, und die Krystalle, welche ich vor achtzehn Monaten mitgebracht habe, sind noch eben so glänzend, als in dem Augenblicke, als sie aus den Destillationsretorten herausgenommen wurden.

Dieses Salz ist im Wasser schwer auflöslich. Die Auflösung, anfangs hell, wird nach einigen Minuten durch die Oxydation des Eisens, die den höchsten Grad erreicht, trüb und röthlich. Aus diesem Umstande lässt sich vermuthen, dass dieses schwefelsaure Salz neutral sei.

Analyse. Ich löste 3,358 Gr. dieses Salzes in siedendem Wasser auf und setzte Salpetersäure hinzu, damit alles Eisen den höchsten Grad der Oxydation erreichte und um die Auflösung vollständig zu machen. Es blieb ein erdiger Rückstand, der 0,015 Gr. wog.

Da einige Versuche mich gelehrt hatten, dass das Salz ein schwefelsaures sei, so goss ich Chlorbarium in die Flüs-

sigkeit und erhielt 4,462 Gr. schwefelsauren Baryt, was 1,5336 Gr. Schwefelsäure entspricht.

Nachdem ich durch Hinzusetzen einiger Tropfen Schwefelsäure den Ueberschuss des Baryts niedergeschlagen hatte, goss ich kohlensaures Ammoniak in die Flüssigkeit. Es bildete sich ein flockiger Bodensatz von rothem Eisenoxyd und Thonerde, der zusammen 1,183 Gr. wog.

Das Eisen und die Thonerde wurden vermittelst Aetzkali's getrennt. Diese Operation gab:

Thonerde . . .	0,110 Gr.	und
dem zufolge rothes Eisenoxyd	1,073 -	was
Eisenprotoxyd . .	0,9634 -	entsprach.

Hierauf wurde untersucht, ob die ammoniakalische Flüssigkeit alkalische Salze enthielte. Es wurde daher diese Flüssigkeit bis zur Trockne abgedampft und nachher die Ammoniaksalze calcinirt. Es wurden 0,380 Gr. schwefelsaure alkalische Salze erhalten.

Um die Natur des Alkali's zu erkennen, löste ich die schwefelsauren alkalischen Salze in Wasser auf und verwandelte sie durch Hinzusetzen von Chlorbarium in Chlorüre. Diese Operation gab mir eines Theils 0,5705 Gr. schwefelsauren Baryt, was 0,196 Gr. Schwefelsäure entspricht, und andern Theils eine, alkalische Chlorüre enthaltende Flüssigkeit, so wie einen Ueberschuss von Chlorbarium. Ich fällte den Barytüberschuss und erhielt nach Austreibung der Ammoniaksalze 0,2805 Gr. alkalische Chlorüre, die, wie ich vermittelst des Platinsalzes erkannte, Kali enthielten. Bei Vergleichung der durch 0,2805 Gr. Chlorür dargestellten Menge Kali erkennt man, dass sie zu schwach sei, um die durch die Analyse des schwefelsauren alkalischen Salzes erhaltenen 0,196 Gr. Schwefelsäure zu sättigen. Die schwefelsauren Salze enthielten folglich eine gewisse Menge Säure im Ueberschuss.

Wenn man die verschiedenen, durch diese Analyse erhaltenen Substanzen addirt, so findet man einen Verlust von 0,55201, der wahrscheinlich von Wasser herrührt. Um mich von der Anwesenheit dieser Substanz zu überzeugen und zu erkennen, im welchem Zustande dasselbe in dem schwefelsauren Salze enthalten sein könnte, unterwarf ich 2,073 Gr. von der Substanz verschiedenen Temperaturen, indem ich sie län-

gere oder kürzere Zeit, anfangs einem Marienbade aus Salzwasser, und nachher einem aus Oel aussetzte, dessen Temperatur ich allmählig erhöhte. Diese verschiedenen Versuche gaben mir folgende Resultate:

1) Nach einem halbstündigen Sieden in Salz-Wasser betrug der Verlust	0,1260 Gr.
2) Nach dreiviertelstündigem . . .	0,1325 -
3) In Oel, bei einer Temperatur von ungefähr 200°	0,1965 -
4) In siedendem Oele (bei ungefähr 360°) nach einer halben Stunde	0,3266 -
5) Desgleichen nach drei Viertelstunden .	0,3269 -
6) Desgleichen nach einer Stunde . .	0,3269 -

Da beim sechsten Versuche der Verlust nicht abweichend war, so geht daraus hervor, dass das ganze Wasser vermittelst der dreiviertelstündigen Hitze eines Bades von siedendem Oele, dem die Substanz ausgesetzt wurde, ausgetrieben worden war. Der geringe Unterschied in den Verlusten, die sich bei den zwei ersten, vermittelst eines Bades aus Salzwasser angestellten Versuchen ergeben, zeigt, dass bei einer Temperatur von ungefähr 110° das Salz beinahe nur den dritten Theil seines Wassers verliert. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass dieses Wasser wirklich chemisch damit verbunden, und nicht blosses Krystallisationswasser sei.

Ich habe eine zweite Analyse mit 1,746 Gr. von der Substanz, die nach der Aufsuchung des Wassers übergeblieben waren, angestellt. Ich werde die Resultate dieser beiden Analysen in einer Tabelle zusammenstellen.

	Analyse mit 3,358 Gr.	Anal. mit 2,073 Gr.	
Schwefelsäure . . .	1,5336 Gr.	0,9516 Gr.	
Eisenprotoxyd . . .	0,9634 } -	0,6675 -	
Thonerde	0,1100 }		
Kali	0,1840 -	0,1018 -	
Wasser (nach dem Verluste berechnet)	0,5520 -	0,3269 -	(direkt gefunden)
Unauflöslicher Rückstand .	0,0150 -	0,0128 -	
Verlust	- -	0,0124 -	
	3,3580. -	2,0730. -	

Nimmt man das Mittel dieser beiden Analysen, und bringt es auf Hunderttausendtel, so ist die Zusammensetzung des schwefelsauren Tripelsalzes:

		Sauerstoff.	Annäherndes Verhältniss.
Schwefelsäure . .	0,4567	0,27138	51 — 6
Eisenprotoxyd . .	0,2869	0,06332	12
Kali	0,0547	0,00927	2 } 2
Thonerde . . .	0,0327	0,01507	3
Wasser . . .	0,1577	0,14021	25 — 3
Unauflösl. Rückstand	0,0046		
Verlust . . .	0,0068		
	1,0000.		

Die Vergleichung der in den verschiedenen Grundstoffen dieses Salzes erhaltenen Menge Sauerstoff lehrt uns, dass in der Schwefelsäure doppelt so viel Sauerstoff ist, als in dem Wasser, und drei Mal so viel als in den Basen. Woraus hervorgeht, dass das schwefelsaure Salz ein neutrales ist. Die Einfachheit dieses Verhältnisses tritt nicht bei der Formel hervor, welche die Zusammensetzung dieses Salzes ausdrückt, da die Basen von verschiedener Natur sind, indem das Eisen und das Kali ein Atom Sauerstoff, während die Thonerde drei Atome enthält.

Diese Formel ist folgende:

$$12FS_3 + 2KS_3 + 25Aq \text{ oder}$$

$$12\dot{F}\dddot{S} + 2\dot{K}\dddot{S} + \ddot{A}\dddot{S}_3 + 25\dot{H}.$$

Die Form dieses schwefelsauren Salzes, welche in einem regelmässigen Oktaëder besteht, ist dieselbe, wie die des Alauns. Im ersten Augenblicke glaubte ich, es wäre möglich, dass dieses Salz eine besondere Art von Alaun sei; aber seine Zusammensetzung weicht allzu wesentlich davon ab, als dass man diese Meinung annehmen könnte.

Die Destillation des Schwefels erfordert eine 400° übersteigende Hitze. Die Anwesenheit des Wassers in so grossem Verhältnisse, ungefähr wie 16 zu 100, in einem bei einer so hohen Temperatur erzeugten Salze, scheint mir eine der Beachtung werthe Thatsache. Ich glaube nicht, dass man bis jetzt dahin gelangt ist, das Wasser auf trocknem Wege chemisch zu verbinden. Dieses Beispiel kann bis auf einen gewissen Punct die Anwesenheit gewisser, Wasser enthaltender Silicate, wie die Zeolithe sind, mitten in vulcanischen Felsen erklären.

Man nimmt ziemlich allgemein an, dass diese Mineralien nach der Consolidirung der Felsen, in denen sie beobachtet

werden, hervorgegangene Producte sind. Diese Hypothese stimmt wenig mit der Lage der Zeolithe überein, die beständig mehr oder weniger dicke Mandeln oder kleine Knoten mitten in den oft compacten vulcanischen Felsen bilden. Uebrigens ist es nicht mehr nöthig, seine Zuflucht zu dieser Hypothese zu nehmen, da aus der Analyse des schwefelsauren Salzes der Solfatara hervorgeht, dass das Wasser unter gewissen Umständen bei einer starken Hitze in chemische Verbindung treten kann. Uebrigens ist dieses Beispiel nicht das einzige, und die Fumarolen bieten uns ein anderes, in einem viel grösseren Maassstabe dar. Woher kommt denn der Wasserdampf, der oft ganze Monate hindurch aus einer Lava entweicht, die seit lange nicht mehr mit dem Innern eines Vulcans in Verbindung stand. Es wird Niemand mehr glauben, dass er aus dem Boden aufsteigt, auf dem die Lava sich verbreitet hat. Andrerseits, wenn dieser Wasserdampf sich frei mitten in der Lava befände, so würde er bald unter dem schwachen Drucke, den er erleidet, entweichen. Es muss also das Wasser chemisch mit der Lava verbunden sein. Alles lässt sogar glauben, dass es die Schmelzbarkeit derselben sehr vermehre, denn der Uebergang der Laven in den festen Zustand erfolgt fast den Augenblick, wo die Fumarolen aufhören.

Organische und agronomische Chemie.

I.

Ueber quantitative Untersuchung verschiedener Mehlarten, des Ackerlandes auf das Humusquantum und ähnlicher agronomischer Gegenstände, so wie über einen bisher übersehenen Bestandtheil der Ackerkrume,

vom

Prof. Hünefeld, in Greifswald.

Vor einiger Zeit habe ich ein sehr einfaches Extractionsinstrument bekannt gemacht, welches mehrere vorbereitende chemische Arbeiten gestattet, und auch in vielen Fällen *die* quantitative Untersuchung organischer Gemengtheile gewährt, welche das technische Leben erfordert *). Fürs erste habe ich mich mit dem Mehl und dem Ackerland beschäftigt. Es ist nicht zu leugnen, dass die Vorschriften zu agricultur-chemischen Untersuchungen oft sehr unpraktisch erscheinen, und die theoretischen Entwickelungen mit den praktisch-manualen Anleitungen in den Lehrbüchern über Agriculturchemie oft gar keine, oder doch nicht genug zweckdienliche Verbrüderung haben, wie es doch der Begriff eines praktischen Handbuchs, eines Lehrbuchs für diesen oder jenen Zweig der technischen Chemie, nothwendig fordert.

Das Mehl besteht den Hauptbestandtheilen nach aus Amylon und Pflanzenleim oder Kleber. Nach Saussure's chemischer Untersuchung des Weizenmehls enthält dasselbe 73,72 Amylon, 11,75 Pflanzenleim, 3,46 Mucin (Dextrin), 2,44 Zucker, 1,43 Eiweiss und 5,50 Kleie (grösstentheils Faserstoff)

*) Dieses Journal Bd. VII. S. 228.

Es giebt über das Weizenmehl noch mehr Analysen, eben so fehlt es auch nicht an solchen über andere Mehlarten; aber man kann gegenwärtig solche ältere chemische Untersuchungen organischer Zusammensetzungen wenig gebrauchen; sie sind für Wissenschaft und Praxis ungenügend. Daher wäre es sehr verdienstlich, nach dem Beispiele Saussure's genauere Untersuchungen, nicht nur verschiedener Mehlsorten, sondern auch der Mehlsorten bei verschiedenem Boden, Dünger, Klima anzustellen. Abgesehen von unmittelbarem agronomischem Nutzen, würde auch so erst eine Norm gefunden werden können, nach welcher man die Güte des Mehls, die Verfälschungen desselben beurtheilen könnte. Die gewöhnlichen Manualien bei der Extraction organischer Körper sind theils zu sehr zeitraubend, theils auch der quantitativen Bestimmung ungünstig, selbst bei grösseren Mengen Materials. Für die bezeichneten Zwecke würde ich folgende Untersuchungsmethode empfehlen:

1) Man bringe in einem zweckdienlichen Gefässe destillirtes oder doch Regenwasser zum schwachen Sieden, und setze in dasselbe ein Gefäss von Blech oder Porcellan, welches immitten (mittelst eines Kreuzholzes) des siedenden Wassers schwimmt; das Gefäss gewähre Fläche genug zur Austrocknung von 6 — 8 Loth Mehl, und sei so hoch, dass vom Wasser nichts hineinspritzen kann *). Man trockne das Mehl A, B, C u. f. immer unter diesen Umständen, und zwar etwa zwei Stunden. An jener Stelle habe ich auch von einer Wasserbad-Vorrichtung gesprochen; späterhin habe ich quer durch den zweiten Wasserbehälter einen quadratischen Canal löthen lassen, der also kochendes Wasser um sich hat; in diesen Raum setze ich Tiegel u. dgl. mit den auszutrocknenden Substanzen. Wird er an der einen Oeffnung mit einem Stöpsel versehen, durch welchen ein nach unten gekrümmtes, und mit salzsaurem Kalk locker gefülltes Rohr geht, durch den Stöpsel der anderen Oeffnung ein ähnliches nach oben gekrümmtes Rohr eingesetzt, welches sich in der Nähe der Abzugsröhre des Ofens befindet, so dass es heisser als jenes, und so ein Luftzug erzeugt wird, so hat man einen dem Berzelius'schen und Liebig'schen Austrock-

*) Man kann auch das Mehl in 6 — 8 Pulvercapseln aus weissem Fliesspapier vertheilen, diese aufrecht stellen, so dass zwischen ihnen leere Räume sind.

nungsapparat für organische Substanzen genäherten, und obwohl dieser langsamer wirkt, ist er gleichwohl viel bequemer, und da man nichts dabei zu thun hat, so kann er gern einige Zeit länger wirken. In einem solchen Apparat würde auch die Austrocknung des Mehls zweckmässig geschehen können, doch halte ich jenes Mittel für das in der agricultur-chemischen Praxis geeignetste und constanteste.

2) 3 bis 8 Loth von so ausgetrocknetem Mehl werden, mit etwa eben so viel grobem Glaspulver oder senfkörnergrossen Quarzstückchen gemengt, in das Extractionsgefäss gethan (s. a. a. O.), darauf dasselbe auf einer genauen Waage gewogen, und dann mit Weingeistdämpfen, von 70 — 80 p. C. Weingeist, auf die daselbst angegebene Weise so lange extrahirt, bis der Weingeist ganz klar abtröpfelt, und die Tropfen, verdampft, höchstens nur eine kleine Spur Rückstand hinterlassen. Das den weingeistigen Auszug aufnehmende Glas steht in kaltem Wasser bis etwa zu der Höhe des Extrahendum's. Man stösst nun mittelst eines Glasstabes und einer Feder das Pulver aus, trocknet es wieder auf obige Weise in derselben Zeit, und wägt. Der Gewichtsverlust ist dann Pflanzenleim, Zucker und Mucin oder Dextrin; man kann für die technischen Vergleiche es *Weingeistextract des Mehls* nennen. Es bleiben zurück: Eiweiss, und zwar geronnenes, Kleie oder eigentlich pflanzlicher Faserstoff, etwas Mucin und das Amylon (von diesem geht keine Spur aus jener Masse durch die spirituöse Extraction, wenn das Läppchen, was das Extractionsgefäss schliesst, nicht etwa ziemlich groblöcherig ist), und dieser Rückstand kann für den technischen Vergleich *Amylonrückstand* heissen.

Ich werde nun zuerst die weitere Untersuchung des Weingeistextracts verfolgen, obschon mit den bisherigen Angaben der Hauptgegenstand der Aufgabe erfüllt wäre. Der weingeistige Auszug wird nun in den Kolben des Extractionsapparats gegossen, und der Weingeist, zuletzt im Wasserbade, abdestillirt. Ist der Kolben gewogen, so kann man nun auch noch den festen Antheil des Weingeistextracts erfahren, und jene Bestimmung controliren; indessen ist dieser Destillationsrückstand feucht, und müsste wenigstens erst aus dem Kolben gebracht und unter jenen Umständen getrocknet werden.

Den Rückstand im Kolben übergiesst man mit dem Was-

ser, mit welchem der amylonische Rückstand gewaschen worden, nachdem es von dem Amylon abfiltrirt worden ist (s. weiter unten) erhitzt gelinde und filtrirt; was nun zurückbleibt, ist der *reine Kleber* oder der *Pflanzenleim*. Die Verdampfung des Filtrats giebt das *Mucin (oder Dextrin)*, gemengt mit dem *Zucker des Mehls;* da das Mucin, welches nach Saussure 25 Theile Wasser fordert, in 80 — 90 p. C. Weingeist nicht auflöslich ist, dieser aber den Zucker aufnimmt, wenigstens beim Digeriren, so kann so auch die *Zuckermenge* bestimmt werden, doch sage man lieber *Mehlsüsses*.

Der amylonische Rückstand des Mehls fühlt sich zwischen den Fingern beinahe wie Stärke an, nicht ganz so, weil der Gehalt an Eiweissstoff und etwas Mucin einen geringen Mehlzusammenhang noch erhält. Man sieht aber an dieser Masse deutlich, dass der feuchte Kleber, das Kleberhydrat, es ist, welcher das Mehl unter dem Drucke der Hand gleichsam backbar macht. Je feuchter das Mehl liegt, und je mehr es Kleber enthält, desto mehr hat es diese Eigenschaft, die nach längerer Uebung oft ein ziemlich gutes Kennzeichen für die empirische Untersuchung der Mehlgüte und Mehlsorten ist.

Das Amylon kann nicht gut anders, als auf die gewöhnliche Weise dargelegt werden; ich habe verschiedene Versuche angestellt, dasselbe durch Auflösung in vielem heissem Wasser und unter verschiedenen Zusätzen (Alaun, Kleesäure, Weinsteinsäure, Weingeist u. a.) filtrirbar, und so abscheidbar von dem Eiweissstoff und der Kleiefaser zu machen, die aber kein praktisch nützliches Resultat gewährten.

Nachdem der Pflanzenleim durch Weingeist geschieden worden ist, wäscht sich das Amylon viel leichter aus. Man könnte sich wohl eines besonderen kleinen Apparats dazu bedienen, doch ist die gewöhnliche Auswaschweise wohl genügend, wenn ein feines leinenes Tuch von gleichmässigen feinen Poren dazu genommen, dieses nur locker damit angefüllt und die Masse nun unter behendem Malaxiren in destillirtem Wasser gewaschen wird, bis das Wasser vollkommen klar abläuft.

Das Amylon wird abfiltrirt, und auf die obige Weise getrocknet, das Filtrat wie oben angegeben benutzt und bestimmt.

Das in dem Tuche Zurückbleibende erscheint als eine gelblichweisse, halb faserige, halb teigige Masse, unter der

Loupe halb durchsichtig, etwa wie Hausenblase dem unbewaffneten Auge; kaustisches Kali und Ammoniak ziehen daraus den Eiweissstoff beim Kochen leicht aus, und lassen die Faser zurück. Man benutze kaustisches Ammoniak, verdampfe die Lösung und trockne den Rückstand wie die übrigen Bestandtheile. Die Verbrennung des in dem Mehl befindlichen Pflanzeneiweisses giebt einen schwachen Geruch nach verbrannten Haaren; es dürfte wohl eine andere Zusammensetzung haben, wie das des Kohls u. a. V., so wie das thierische.

Wird die Untersuchung des Mehls nur auf den Kleber und das Amylon gerichtet, so ist sie in zwei bis drei Stunden zu vollenden, und in dem bekannt gemachten Apparat ist sie auch ein Collegienversuch.

Die allgemeinen Mittel zur chemischen Untersuchung der *Ackererde* sind bekanntlich: Wasser, Weingeist (und Aether), Säuren, am besten Salzsäure, kohlensaure und kaustische Alkalien und das Feuer. Zu deren Anwendung eignet sich der a. a. O. angegebene Apparat ganz vortrefflich, und gestattet schon bei Mengen von 3 — 4 Loth Erde (die mechanische Untersuchung wird als schon voraus gegangen betrachtet) eine genaue (technische) Bestimmung der Bestandtheile. Ich untersuche den Boden in folgender Art:

Die Erde wird auf oben angegebene Weise getrocknet (hinsichtlich der Feuchtigkeit normalisirt), dann werden 3 — 6 Loth in das Extractionsgefäss gethan, in demselben mit sehr verdünnter heisser Salzsäure durchfeuchtet, dann gedampft (d. h. mit Wasserdampf extrahirt) und das Extract durchgedrückt u. s. w. Dasselbe geschieht mit Weingeist, Ammoniak, kohlensaurem Natron, verdünntem Aetzkali, und die Auswaschungen mittelst Wasser, Weingeist geschehen in demselben Apparat. Die Natur des Humus oder der Humussäure ist zwischen einem in alkalischem Wasser schwer auflöslichen und einem sehr leicht auflöslichen variabel. Löst er sich in Aetzammoniak oder auch in kohlensaurem Ammoniak auf, was in den meisten Fällen eines guten Ackers leicht geschieht, so ist dieses aus nahe liegendem Grunde dem kohlensauren und kaustischen Kali vorzuziehen; denn in letzterem Falle hat man lange auszuwaschen. Ein Land, was längere Zeit nicht oder nur sehr schlecht gedüngt worden ist, tritt zuweilen an Aetz-

ammoniak und kohlensaures Ammoniak gar nichts ab; in diesem Falle ist der Humus nur durch fixe Alkalien, ätzende und auch kohlensaure, auflöslich. Das gute Humusland färbt jene Mittel stark braun; durch einen schlechten Wirth kann es in jenes übergehen, und dann für lange Zeiten dem besten Landwirth unfruchtbar erscheinen.

Die extrahirte Erde stösst man in eine Porcellanschale, trocknet sie wie oben angegeben worden, immer bei gleichen Zeiten und wägt sie dann. Die verschiedenen Extracte werden auf die bekannte Weise weiter untersucht. War das Ammoniak als Humusextractionsmittel hinreichend, so hat man die Flüssigkeit nur abzudampfen, den Rückstand in einer Temperatur von 110 — 120° auszutrocknen, um das Ammoniak zu verjagen, darauf wieder etwas zu feuchten, unter jenem obigen Normalverhältnisse auszutrocknen und endlich zu wägen, um die Menge des Humus zu erfahren, oder die Berechnung aus dem Verlust (s. oben) zu controliren.

In einer Abhandlung über das Wasser Neuvorpommerns u. s. w. (Vergl. dieses Journal Bd. VIII. S. 425 ff.) ist von mir nachgewiesen, dass es an vielen Stellen salpetersaures Ammoniak enthält, und deswegen, da es auch kohlensauren Kalk enthält, beim Destilliren ein ammoniakcarbonathaltiges Wsser giebt. Seit der Zeit habe ich das salpetersaure Ammoniak auch in hiesigen Ackererden gesucht, und in den bisher untersuchten es auch gefunden. Zuerst fand ich, dass das über der mit etwas Kreide versetzten Erde abdestillirte Wasser Bleizuckerauflösung stark trübte, und Quecksilberoxydulsalz grau färbte; dann, dass Kaliflüssigkeit aus der Erde deutlich den Geruch nach Ammoniak entwickelte, und wurde die Entwickelung desselben durch Salzsäure sehr deutlich erkennbar. Indessen konnte diess auch humussaures Ammoniak sein, von dem mehr oder weniger wohl in jeder guten, tief gestochenen Ackererde ist *). Der kalte wässerige Auszug der Ackererde (grösserer Mengen), zeigte, nachdem er verdampft worden, seinen Ammoniaknitratgehalt

*) Fast jede Ackererde entwickelt, mit Kaliflüssigkeit übergossen, so viel Ammoniak, dass es sich durch den weissbläulichen Nebel in der Nähe von Salzsäure, zuweilen auch schon durch den Geruch zu erkennen giebt.

auf folgende Weise: 1) Mit Kaliflüssigkeit versetzt, entwickelt sich Ammoniakgeruch; 2) mit etwas Salzsäure gemischt, ist die Flüssigkeit fähig, Indigoauflösung zu entfärben, und Gold aufzulösen; 3) auf der glühenden Kohle entsteht Funkensprühen.

Hieraus entwickelt sich dann auch ein sehr wichtiger Zusatz zur Theorie von der Wirkung des Mergels, und der Wirkung des Thons u. a. m. Der Bestandtheil des Mergels, welcher zunächst *chemisch* (von dieser Wirkung soll hier nur die Rede sein) auf den Ackerboden wirkt, ist der kohlensaure Kalk, aber nicht direct; denn der Humus wird durch kohlensauren Kalk nicht viel auflöslicher, indem er unter den gewöhnlichen Umständen von der Humussäure auch nicht zersetzt werden kann, und was hätte auch die Pflanze, vollends deren erste Entwickelungsstufen, durch den humussauren Kalk gewonnen? Der kohlensaure Kalk zerlegt vielmehr, bei einer gewissen Temperatur und Feuchtigkeit des Bodens, das salpetersaure Ammoniak (an dessen Bildung wahrscheinlich die Thonerde mit den nächsten Antheil nimmt), bewirkt salpetersauren Kalk und kohlensaures Ammoniak, welches letztere der Humus auflöst, und so eines der intensivsten Nahrungsmittel für die Pflanze dargestellt wird. Das humussaure Ammoniak bildet sich also aus den sich zersetzenden vegetabilischen und thierischen Substanzen, oder indirect durch die Zerlegung des salpetersauren Ammoniaks des Ackerlandes durch die Kreide. Auf die Bildung, auf die Menge des kohlensauren Ammoniaks kommt gewiss das Meiste an.

Wie das salpetersaure Ammoniak in den Boden gelangt, was sich aus dem Angedeuteten für den Landbau entnehmen und entwickeln lässt, will ich für jetzt noch nicht weiter besprechen, sondern über diese Gedanken noch verschiedene Versuche entscheiden lassen, bevor ich sie speciell darlege. Zum Schluss mögen folgende Versuche noch berichtet werden: 1) Erhitzt man eine Acker- oder Gartenerde, welche an kaltes und heisses Wasser keinen Humus abtritt, gleichwohl aber den Ammoniakliquor stark färbt, mit etwas Ammoniaknitrat und Kreidepulver, so erhält man eine mehr oder weniger braun gefärbte Flüssigkeit. 2) Erhitzt man ebenso Ammoniak mit denselben Substanzen, so ist das Filtrat ungefärbt. 3) Eine Digestion derselben Erde mit Gipswasser, salzsaurem Kalk, sal-

petersaurem oder salzsaurem Ammoniak einzeln und vereinigt, zeigte keine auflösende Kraft auf den Humus. 4) Löst man einen in Ammoniak nicht auflöslichen Humus in kohlensaurem Kali oder Natron auf, schlägt ihn dann durch Säure (ich wandte Salzsäure an) nieder, so löst er sich in Ammoniak auf. 5) Digerirt man eine Erde, welche in Ammoniak unauflöslichen Humus enthält, eine Weile mit Essigsäure, wäscht diese dann wieder aus, so extrahirt nun das Ammoniak eine merkliche Menge Humus. Ist diess etwa ein Aufschliessen des unauflöslich gewordenen humussauren Kalks?

Die Auflösbarkeit des fast unauflöslichen Humus mittelst Säureeinfluss in Ammoniak hat etwas Analoges mit der chemischen Procedur bei der Verdauung.



Zusatz. Nähere Angabe des oben und früher empfohlenen Extractionsinstruments: A, ein Glascylinder mit kaltem Wasser oder Eis; bei dd können halbmondförmige Korke angebracht werden, um den Glascylinder B fest zu stellen, welcher die extrahirte Flüssigkeit aufnimmt. Luftdicht durch den Kork ist ein Lampenglas C gesteckt, welches über dem un-

tern Rande ringsherum einen Feilstrich hat, damit das Läppchen von Leinen, Haargeflecht, Platingeflecht u. dergl. fest gebunden werden könne, durch einen feinen Faden oder einen Platindrath. Durch den Kork des B Cylinders geht ein feines Glasröhrchen, um die atmosphärische Luft auszuführen. — Durch den Kork des C Cylinders geht die Glasröhre des Tabulatkolbens D, welcher wie die Lampe an dem Stativ E verschiebbar (Holz- und Korkcylinder) getragen wird. Eine andere Röhre mündet von demselben Kork aus in eine aus einer weiteren und dickeren Glasröhre verfertigte Sicherheitsröhre F, welche etwas Quecksilber enthält. An der oberen Röhre hängt ein Medicinglas, um die etwa übergestossene Flüssigkeit wieder aufzufangen. Diese Vorrichtung extrahirt, presst, filtrirt und kann auch noch manche andere Vortheile gewähren, und schon eine grosse Menge von Untersuchungen organischer Körper habe ich damit angestellt, wobei sie sich sehr bewährt hat, so wie sie dann auch den grossen Vortheil hat, dass man sie leicht selbst verfertigen kann.

II.

Ueber das Verhalten der Chromsäure zu gerinnbaren und nicht gerinnbaren thierischen Substanzen,

vom

Prof. Hünefeld, in Greifswald.

Bei der Prüfung eines eiweissstoffhaltigen Harns mit verschiedenen Substanzen hatte sich die Chromsäure als ein vielleicht brauchbares Mittel der zoochemischen Analyse angedeutet. — Versetzt man eine eiweissstoffhaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Chromsäure, so fällt ein dottergelbes, dichtes Gerinnsel, ein Albumenchromat, nieder, was in überschüssigem Eiweiss, wohl nur in so fern es Alkali enthält, auflöslich ist; denn schon Natronbicarbonat löst das Gerinnsel auf, ebenso lösen es Kali, Natron, Ammoniak, Phosphor- und Essigsäure, wenigstens beim Erhitzen auf. Salzsäure, Salpeter- und Schwefelsäure lassen es unaufgelöst, Die Empfindlichkeit der Reaction der Chromsäure auf Eiweiss ist nicht bedeutend; sie ist etwa $^1/_{300}$—$^1/_{400}$, d. h. es wird das Albumen bei 3—400 f.

Verdünnung noch angezeigt, falls keines von jenen Solventien des Albumenchromats frei zugegen ist.

Setzt man der Flüssigkeit ein wenig Salpeter- oder Salzsäure zu, und erhitzt gelinde, so zeigt sich noch eine geringere Menge Albumen verfolgbar, und die Empfindlichkeit wird beinahe die des Quecksilberchlorids, welchem die Chromsäure in manchen Fällen vorgezogen werden kann, da sie namentlich uncoagulable vegetabilische Stoffe nicht fällt, und auch beim Erhitzen wenig oder nicht verändert. Eine so weit verdünnte Eiweissauflösung, dass sie beim Kochen eine kaum bemerkbare Opalescenz zeigte, wurde von der Chromsäure noch deutlich durch ein dottergelbes Gerinnsel angezeigt, besonders nach dem Erhitzen mit einigen Tropfen Salpetersäure, diese wegen des Alkali's des Albumens. Diess Eiweiss der Pflanzen, falls dieses sonst in verschiedenen Pflanzen gleich ist, denn ich prüfte nur das des grünen Kohls, verhält sich wie das thierische zu Chromsäure, doch löst Phosphorsäure das Pflanzeneiweisschromat weniger leicht auf, als das des thierischen.

Es wurden nun andere thierische Flüssigkeiten im Verhalten zu Chromsäure geprüft: *Die Kässtoffauflösung* gerann durch einige Tropfen Chromsäure sehr stark, und das dottergelbe Gerinnsel verhielt sich zu Alkalien und Säuren wie das des Eiweissstoffs. Ebenso verhielt sich der *Schleim* (Darmschleim von einer Kuh), doch zeigte sich dieses Schleimgerinnsel in heisser bis kochender Salpetersäure mit gelber Farbe auflöslich. Der *Speichelstoff*, er war aus dem menschlichen Speichel dargestellt worden, wird nicht coagulirt durch Chromsäure. Der aus dem Pancreas einer Kuh dargestellte Speichelstoff verhielt sich eben so. War er nicht durch Erhitzen mit einigen Tropfen Säure gereinigt worden, so wurde er von der Chromsäure getrübt, und diese Erscheinung gehörte dann dem Kässtoff an. Die *Leimauflösung* (aus Hausenblase) wird gleichfalls zu einem dottergelben Coagulum gefällt, doch löst sich dasselbe beim Erhitzen wieder auf. Enthält die Flüssigkeit Säure, besonders Salpetersäure, so erzeugt die Chromsäure kein Coagulum in der Gallerte, oder das gebildete verschwindet doch bald wieder. Der *Auswurf eines an Phthisis pituitosa* Leidenden verhielt sich zu Chromsäure wie Schleim, indem das Coagulum in heisser Salpetersäure mit gelblicher Farbe auflöslich war. Das

Coagulum fordert zuweilen ein längeres Erhitzen zur gänzlichen Auflösung; bei einem kürzeren kann man verleitet werden, einen Theil als eiweissstoffig zu bezeichnen, in so fern er sich nicht gleichzeitig mit dem übrigen auflöst. *Eiter* von verschiedenen Wunden habe ich bei dieser Gelegenheit geprüft; er verhielt sich wie Schleim, und es entwickelte sich aus dem Verhalten dieser Flüssigkeiten zur Chromsäure kein brauchbares chemisches Discrimen zwischen Eiter- und Schleim-Schwindsucht, nach welchem ich mit besonderem Eifer suchte. Die mit Wasser vereinbaren Sputa der Phthisis und Wundeiter zeigen einen in Wasser auflöslichen schleimigen und einen darin unauflöslichen Theil, der ebenfalls schleimiger Beschaffenheit ist, vielleicht als oxydirter Schleim zu betrachten wäre. Der Eiter ist wohl jedenfalls eine eigenthümliche thierische Substanz, dem Schleim vorzugsweise ähnlich, aber von ihm, schon durch eine gewisse Plasticität, verschieden; er verdient eine besondere und ganz ausführliche Untersuchung; eine solche kann auch nur erst Mittel darbieten, die Sputa der Schleimschwindsucht von der der Eiterschwindsucht zu unterscheiden. Es wäre möglich, dass mancher Eiter wirklich Eiweissstoff enthielte; der, den ich prüfte, enthielt nichts davon. Löst man Albumen und Schleim in Alkali auf, und setzt zur Flüssigkeit im Ueberschuss Salpetersäure, so bleibt der Schleim aufgelöst, während das Eiweiss niederfällt. Das bisher geprüfte Wundeiter blieb ganz aufgelöst.

Das Blut verhält sich zur Chromsäure folgendermaassen: Es wird sogleich sehr stark und schmuzig gelblichbraun coagulirt und entfärbt. Ammoniak, Kali und Phosphorsäure lösen das Coagulum auf, wenigstens beim Erhitzen. Essigsäure löst es wohl auch in der Digestionswärme klar auf, lässt aber doch einen grossen Theil beim Erkalten fallen. Hat man das Blutgerinnsel durch Chromsäure, in Alkali, z. B. Ammoniak, aufgelöst, und setzt Essigsäure im Ueberschuss hinzu, so fällt das Coagulum des Chromats von Faserstoff, das des Albuminats bleibt aufgelöst.

Die Chromsäure scheint hiernach wohl für die zoochemische Analyse berücksichtigenswerth zu sein. Sie wirkt der Salpeter-, Chlor-, Brom- und Jodsäure analog, jedoch viel empfindlicher, und lässt sich leicht wieder aus der Probeflüssigkeit

entfernen. Die nicht coagulablen oder zunächst plastischen organischen Substanzen scheinen nicht von ihr gefällt zu werden, und im verdünnten Zustande modificirt sie die organische Substanz, selbst beim Erhitzen, sehr wenig, in den meisten Fällen ganz unmerklich, wenn nicht eine andere freie Säure zugegen ist. Denn in diesem Fall entsteht die Tendenz zur Bildung eines Chromoxydulsalzes, was dann eine merkliche Oxydation der organischen Substanz bedingt.

Es kann also der Faserstoff von dem Albumen auch dadurch unterschieden werden, dass man die fragliche Substanz in Alkaliflüssigkeit auflöst, Chromsäure hinzusetzt, und darauf mit Essigsäure im Ueberschuss fällt; das Albumenchromat bleibt aufgelöst, während das Faserstoffchromat niederfällt. Allein diess gilt doch nur von dem noch nicht geronnenen Faser- und Eiweissstoff (im Blutroth); waren sie geronnen durchs Erhitzen, so fiel auch das Albumenchromat aus der auf obige Weise behandelten Flüssigkeit *beim Erkalten* nieder.

III.

Ueber einige neue Verbindungen des Eiweisses, nebst Anführung einiger sonderbaren, dieser Substanz eigenthümlichen Eigenschaften,

von

GOLDING BIRD. F. L. S., F. G. S.

(Aus the London and Edinburgh philosophical Magazine and Journal of science, third series. Aug. 1836 N. 52. S. 109.)

1) Die Beschränktheit unserer Kenntniss von den Eigenschaften des Eiweisses entspringt aller Wahrscheinlichkeit nach aus seiner verhältnissmässig schwachen Verwandtschaft zu andern Körpern, wodurch verhindert wird, dass wir mit sehr hervorstechenden oder anziehenden Eigenschaften desselben bekannt werden. Ich bin jedoch überzeugt, dass das Studium der chemischen Natur des Eiweisses eine reichere Ausbeute von Thatsachen verspricht, als das irgend eines andern Bestandtheiles des thierischen Körpers, weil es nicht nur unter der einen oder andern Gestalt in jeder Absonderung des Körpers vorherrscht, sondern auch den vornehmsten Bestandtheil der circulirenden Flüssigkeit ausmacht.

Ich hoffe vermittelst eines synthetischen Verfahrens, das bis zu einem gewissen Grade auf einige der neuen in dieser Abhandlung erwähnten Eigenschaften des Eiweisses gegründet ist, im Stande zu sein, zu beweisen, dass viele, wo nicht alle Absonderungen Eiweiss enthalten, obgleich seine Anwesenheit bis jetzt noch nicht vermuthet, oder, wenn ja vermuthet, noch nicht entdeckt worden ist, und dass dieselben viele ihrer hervorstechendsten Eigenschaften der Anwesenheit einer eigenthümlichen Verbindung dieses Grundstoffes zu verdanken haben. Während meiner Untersuchungen hatte ich oft Gelegenheit, die Bemerkung zu machen, dass Eiweiss von verschiedenen Stoffen oft hinsichtlich seines Verhaltens zu Reagentien einen geringen Unterschied darbot, und eine Unbekanntschaft mit dieser Thatsache veranlasste Anfangs in den Resultaten meiner Versuche einen beträchtlichen Unterschied. So will ich bemerken, dass das Weisse des Eies und die eiweisshaltigen Absonderungen seröser Oberflächen einander sehr ähnlich waren, aber hinsichtlich des Grades der Auflösbarkeit und vieler anderen geringeren Eigenschaften von dem Eiweisse des Serums vom Blute abweichen, dessen ich mich im Allgemeinen bei meinen Versuchen bedient habe, nachdem ich es durch Schütteln mit Schwefeläther von Fett befreit hatte. Und auf diese Form des Eiweisses werde ich mich beständig bei den folgenden Bemerkungen beziehen.

2) Serum wurde mit so viel reinem Natron gemischt, dass es eine starke Wirkung auf Curcumapapier äusserte. Die Hitze eines Wasserbades wurde angewendet, wobei die Mischung beständig umgerührt wurde. Es ging in kurzer Zeit in den festen Zustand über und bildete eine blassgelbliche durchsichtige Gallerte, die kaum eine Wirkung auf Curcumapapier hatte. Nach Hinzusetzen destillirten Wassers und abermaliger Anwendung von Hitze entstand eine fast durchsichtige, aber etwas schleimige Auflösung von Natronalbuminat, welche durch Filtriren ganz durchsichtig wurde. Weder Kochen noch das Hinzusetzen von Alkohol äusserte einige Wirkung auf dieselbe, sie wurde aber gefällt von den Säuren, Chlorauflösung, Alaun, essigsaurem Blei, den doppelten Eisen- und Quecksilberchloriden, dem schwefelsauren Kupfer, eisenblausaurem Kali (nach einem Zusatze von Essigsäure) und Gallustinctur. Diess sind

ganz charakteristische Reactionen der Auflösungen alkalischer Albuminate.

3) Eine Auflösung von Natronalbuminat (2) wurde mit destillirtem Wasser beträchtlich verdünnt und in ein langes cylindrisches Glassgefäss gebracht. Durch diese Flüssigkeit wurde ein Strom von kohlensaurem Gase geleitet, wobei jedoch die Röhre, aus der das Gas herausging, lang genug war, um bis auf den Boden des Gefässes zu reichen. In einigen Minuten wurde die zuvor durchsichtige Flüssigkeit undurchsichtig und setzte schnell einen reichlichen Niederschlag von Eiweiss als schön weisses, unfühlbares Pulver ab. Als das kohlensaure Gas noch einige Zeit länger durchgelassen wurde, so verschwand allmählig der Niederschlag, bis das Ganze eben so durchsichtig wie vor dem Versuche, war. Die so erhaltene Auflösung war sauer und röthete folglich Lackmuspapier, während sie vor dem Versuche Curcumapapier röthete. Sie gab einen reichlichen Niederschlag mit denjenigen Reagentien, welche Auflösungen von Eiweiss in Wasser, oder in Säuren fällen, aber nicht mit denen, welche Wirkung äussern auf Auflösungen des Eiweisses in blossen Alkalien. So veranlasste Sieden einen beträchtlichen Niederschlag, wie diess auch mit Salpetersäure, Gallustinctur, doppeltem Quecksilberchlorid und Alaun der Fall war; während die verdünnten Säuren und Eisenchlorid die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit nicht störten, ob sie gleich, wie zuvor gesagt ist, vor dem Durchgange des kohlensauren Gases reichliche Niederschläge erzeugten. Hitze, wie ich bereits gesagt habe, bewirkte einen beträchtlichen Niederschlag von Eiweiss, auf dieselbe Weise, wie es bei einer Auflösung von Eiweiss, das nicht geronnen war, in Wasser geschah, unterschied sich aber dadurch, dass eine höhere Temperatur erfordert wurde: indem eine völlige Siedhitze nothwendig war, um einen beträchtlichen Niederschlag zu bewirken. Ammoniak in sehr verdünntem Zustande bewirkte auch einen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels geschwind auflöste. Die Wirkung der Hitze war natürlich mit einer reichlichen Entwickelung kohlensauren Gases begleitet. Diese Thatsachen veranlassten mich zu dem Schlusse, dass das vorher mit dem Natron in chemischer Verbindung stehende Eiweiss dieses Alkali verlassen und sich mit dem koh-

lensauren Gase chemisch verbunden hatte, auf diese Weise die Rolle einer Base oder eines elektropositiven Grundstoffes übernimmt und das Natron als doppelt kohlensaures Salz zurücklässt, so, dass dieses Salz natürlich durch die Wirkung der hinzugesetzten Kohlensäure gebildet wird. Man könnte daher glauben, dass die Auflösung eine Mischung von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Eiweiss nebst einem Ueberschuss von Kohlensäure enthielte. Gegen diese Erklärung könnte man die Einwendung machen, dass, da doppelt kohlensaure alkalische Salze bekanntlich das Eiweiss auflösen, das kohlensaure Gas des Alkali's blos in ein doppelt kohlensaures Salz verwandelt habe, dass so das Eiweiss in aufgelöstem Zustande erhalten habe. Wäre diess wahr, wie kann die Fällung von Eiweiss bei dem ersten Durchgange des kohlensauren Gases erklärt werden, wofern nicht angenommen wird, dass das neutrale kohlensaure alkalische Salz, welches zuerst gebildet wird, unfähig sei, eine so grosse Menge Eiweiss, wie das freie Alkali, oder sein kohlensaures Salz, in Auflösung zu halten. Diese Annahme stände mit Thatsachen in geradem Widerspruche, wie ich an einem andern Orte zu zeigen Gelegenheit haben werde. Ausserdem sollte die Wirkung der Reagentien verschieden sein, und anstatt dass blos die, welche saure Auflösungen des Eiweisses fällen, dieselbe trübe machen, so sollte diess auch der Fall bei denen sein, die eine Wirkung auf seine alkalische Auflösung äussern, denn die Auflösung einer thierischen Substanz in einem kohlensauren alkalischen Salze kommt gewiss weniger der Natur einer Säure näher, als der einer alkalischen Auflösung.

4) Ich versuchte zunächst eine Auflösung des Eiweisses in Kohlensäure zu bilden, wobei ich die Wirksamkeit von Alkali ausschloss, was im Falle eines glücklichen Erfolges, wie ich glaubte, zugleich die wirkliche Natur der Verbindung zeigen würde. Ich fand aber hierbei beträchtliche Schwierigkeiten; denn, wurde ein Strom kohlensaures Gas durch eine Auflösung des Eiweisses in Wasser (1) hindurchgelassen, so wurde keine besondere Verbindung erhalten, und bei einem ähnlichen Versuche, zuvor geronnenes Eiweiss durch die Wirkung der Hitze oder der Säuren aufzulösen, erhielt ich durchaus keine befriedigenden Resultate, wegen des dichten Aggregationszustandes, in dem das Eiweiss erhalten wurde, welches der auf-

lösenden Wirkung der Säure einen beträchtlichen Widerstand entgegen zu setzen schien. Endlich gelang es mir dadurch, dass ich Eiweiss aus dem Serum des Blutes vermittelst Alkohols fällte, und den Niederschlag gut wusch, bis alle Spuren des Alkohols entfernt waren (das Gefäss, in dem die Fällung geschah, wurde in eiskaltes Wasser hineingesetzt, um die Wirkung der entwickelten Hitze auf das Eiweiss zu verhindern), wobei sorgfältig vermieden wurde, es unnöthiger Weise der Luft auszusetzen, die dadurch, dass sie es trocknete, dazu dienen konnte, seine Auflösbarkeit in der Säure zu vermindern. Ein Theil dieses fein zertheilten Eiweisses wurde in kaltem Wasser zerrührt und der Wirkung eines Stromes kohlensauren Gases unterworfen. Nach einer kurzen Zeit löste es sich völlig auf (1) die Auflösung war aber nicht vollkommen durchsichtig; auch wurde sie es durch Filtriren nicht. Bei Bereitung dieser Auflösung muss man ja eine hinreichende Menge Wasser hinzusetzen, sonst wird eine beträchtliche Menge Eiweiss durch jede Gasblase mechanisch herausgetrieben, setzt sich an den Seiten des Gefässes ab, trocknet schnell, und hat, wenn es sich wieder mit der Flüssigkeit vereinigt, viel von seiner Auflöslichkeit in der Säure verloren; und es ist merkwürdig, was für eine grosse Menge Eiweiss (durch diese Art umgekehrter Filtrirung) dem Einflusse des Gases entzogen werden kann. Das fein zertheilte Eiweiss, welches dadurch erhalten wurde, dass man eine *bestimmte* Menge kohlensauren Gases in Natronalbuminat (2) hineinliess, kann nach vorherigem Waschen die Stelle des durch Alkohol niedergeschlagenen vertreten, obgleich es nicht ganz so geschwind auflöslich ist, wie das auf die letzte Weise erhaltene, da es eine schwer zu erklärende Veränderung in seinem Aggregationszustande erlitten hat. Wird das niedergeschlagene Eiweiss in einer Auflösung von Kohlensäure in Wasser in einer verschlossenen Flasche einige Stunden blos digerirt, so scheint eben so viel aufgenommen zu werden, als wenn ein Gasstrom angewendet wurde. Dadurch bin ich veranlasst worden zu schliessen, dass die Auflösbarkeit des Eiweisses nicht sowohl von der Bildung einer bestimmten auflösbaren Zusammensetzung (kohlensaures Salz?), als vielmehr davon herrührt, dass es blos in der Menge kohlensauren Gases aufgelöst wird, welche Was-

ser bei gewöhnlichem atmosphärischem Drucke und gewöhnlicher Temperatur aufgelöst zu erhalten im Stande ist.

5) Die Auflösung des Eiweisses in Kohlensäure verhält sich zu Reagentien wie eine blosse Auflösung in Wasser, wie verdünntes Serum des Blutes, mit, so viel ich weiss, einer einzigen Ausnahme, und diess ist die Wirkung sehr verdünnten Ammoniaks, welche einen in einem Ueberschusse von Alkali auflöslichen Niederschlag von Eiweiss bewirkt. Hitze erzeugt einen Niederschlag von Eiweiss nebst einer gleichzeitigen Entwickelung von kohlensaurem Gase. Salpetersäure, Galläpfeltinctur, angesäuertes eisenblausaures Kali und doppeltes Quecksilberchlorid bewirken alle reichliche Niederschläge. Bei Aussetzung an die Luft wird es nicht geschwind trübe, da sich die Kohlensäure sehr langsam entwickelt. Jedoch nach Verlauf einer Woche hat sich das Eiweiss als ein weisses, unfühlbares Pulver abgesetzt. Die Anwesenheit der Kohlensäure in diesen Eiweissauflösungen scheint seine schnelle Niederschlagung durch Salpetersäure zu verhindern, da mehrere Tropfen erfordert werden, um eine beträchtliche Trübung zu bewirken. Ich pflege mich daher der Salpetersalzsäure als Fällungs-Mittel zu bedienen, wenn ich die Entdeckung des Eiweisses in einer thierischen Flüssigkeit beabsichtige, da die Wirkung dieser Säure von der Kohlensäure nicht afficirt zu werden scheint.

6) Da ich mit grösserer Genauigkeit zu wissen wünschte, ob das aus seiner Auflösung in Natron vermittelst Kohlensäure gefällte Eiweiss hinsichtlich seiner Auflösung von der Bildung einer Zusammensetzung mit dieser Säure, oder von der auflösenden Wirkung des nothwendig gebildeten doppelt kohlensauren Salzes abhinge; so bediente ich mich der von Dr. Stevens angegebenen Anpassung des vom Professor Graham aufgefundenen Gesetzes der Verbreitung der Gase, indem ich ein mit der Auflösung (3) angefülltes Glasgefäss unter einen mit Wasserstoff angefüllten grossen Recipienten umgekehrt über Wasser stellte. Nach Verlauf von zwölf Stunden wurde der Apparat untersucht, und die dem Versuche unterworfene Flüssigkeit, vorher ganz durchsichtig, war wegen des Absatzes ihres Eiweisses sehr trübe; das Wasserstoffgas hatte die Kohlensäure ausgeschieden. Dieser Versuch wurde darauf in einer etwas veränderten Gestalt wiederholt, indem ein mit Kalkwasser

gefülltes kleines Gefäss über die dem Wasserstoffgase unterworfene Flüssigkeit gestellt wurde. Die Kohlensäure wurde wie vorher ausgeschieden, von dem Kalkwasser absorbirt, und bewirkte einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Da diess gleichzeitig mit der Fällung des Eiweisses geschah, so schien dieselbe in einem so nahen Verhältniss zu Ursache und Wirkung zu stehen, dass die auflösende Natur der Kohlensäure in Bezug auf Eiweiss nicht länger zweifelhaft sein kann. Diese Versuche beweisen ferner eine andere interessante Thatsache, dass nämlich, was für kräftige Auflösungsmittel für Eiweiss die unverbundenen Alkalien auch sein mögen, ihre kohlensauren Salze als verhältnissmässig unwirksam betrachtet werden müssen, was ganz der allgemein angenommenen Meinung entgegen ist. Denn dieselbe Menge Natron muss nothwendig in der Flüssigkeit nachher vorhanden gewesen sein, da, ehe es der Wirkung der Kohlensäure und nachher des Wasserstoffes unterworfen wurde, der einzige Unterschied der war, dass es in ein kohlensaures Salz verwandelt wurde, während vor dem Versuche, was die Kohlensäure betrifft, es rein und unverbunden war.

7) Zunächst wünschte ich den Grad der auflösenden Wirkung kennen zu lernen, den alkalische kohlensaure Salze auf geronnenes Eiweiss zu äussern im Stande wären, und ob diese auflösende Kraft von einer theilweisen Zersetzung des angewendeten Salzes abhinge, während die Säure oder Base frei geworden wäre. Ich fällte daher, wie zuvor, Eiweiss vermittelst Alkohols aus frischem Serum, wusch es gut mit kaltem destillirtem Wasser und theilte es in vier Theile, die ich in eben so viele Flaschen brachte. Die erste wurde mit einer Auflösung doppelt kohlensauren Natrons, die zweite mit einer Auflösung kohlensauren Natrons, die dritte mit Wasser, das mit Kohlensäure geschwängert war, und die vierte mit frisch gekochtem destillirtem Wasser angefüllt. Es wurden dieselben zwölf Stunden lang digerirt und darauf nach geschehenem Filtriren vermittelst folgender Reagentien untersucht.

Angewendetes Auflösungsmittel.	Sieden.	Salpetersäure.	Essigsäure.	Alaunauflösung.	Doppelt-Quecksilberchlorid.
1. Doppelt-kohlensaures Natron.	Dichte Undurchsichtigkeit.	Reichlicher Niederschlag.	Niederschlag in einem Ueberschusse der Säure auflöslich.	Reichlicher Niederschlag.	Reichlicher Niederschlag.
2. Kohlensaures Natron.	Undurchsichtig.	desgleichen.	desgleichen.	desgleichen.	desgleichen.
3. Auflösung der Kohlensäure in Wasser.	Reichlicher Niederschlag.	desgleichen.	—	?	desgleichen.
4. Frisch gekochtes Wasser.	—	—	—	—	—

Das Wasser in der vierten Flasche wurde gebraucht, um zu erkennen, ob das niedergeschlagene Eiweiss in irgend einer auflöslichen Form diesen Grundstoff enthielt, indem er mechanisch mit niedergezogen worden wäre. Dass diess aber nicht der Fall war, ergab sich daraus, dass die fünf angewendeten Reagentien nicht im geringsten die Durchsichtigkeit der filtrirten Flüssigkeit trübten. Zu bemerken ist noch, dass das Sieden die Auflösung des doppelt kohlensauren Natrons, welche auf dem Eiweisse in der ersten Flasche digerirt worden war, bedeutend trübte, als wäre ein Theil nicht geronnenen Eiweisses gegenwärtig gewesen, was doch, wie ich oben gezeigt habe, keineswegs der Fall war. Wie lässt sich daher diess erklären? Könnte man nicht sagen, das angewendete Salz sei in ein neutrales kohlensaures und in freie Säure zersetzt worden, welche letztere einen Theil des Eiweisses auflöste, da das kohlensaure Salz auch zum Theil in freies Alkali zersetzt wurde, welches bei Auflösung des Eiweisses ein eiweisssaures Natron bildete, während der von seiner Base verlassene Theil der Kohlensäure sich mit einem anderen Theile Eiweiss vereinigte, und daher angenommen werden könnte, dass die Auflösung aus un-

zersetztem kohlensaurem Natron, eiweisssaurem Natron und (wenn dieser Ausdruck einstweilen gestattet wird) aus kohlensaurem Eiweiss bestand. Was den Inhalt der zweiten Flasche betrifft, in die das neutrale kohlensaure Salz gebracht wurde, so scheint diess eine analoge Zersetzung erlitten zu haben; denn es bietet, wie der Inhalt der ersten Flasche, dieselben Erscheinungen mit Reagentien dar, die durch eine Mischung der Auflösungen des Eiweisses in Kohlensäure und kohlensaurem Natron hervorgebracht werden würden. Es sind aber noch Versuche erforderlich, um die diesen Punct einhüllende Dunkelheit aufzuklären.

8) Ein anziehendes Feld der Untersuchung schien sich auf diese Weise hinsichtlich der Wirkung des Eiweisses auf die kohlensauren alkalischen Salze darzubieten, deren Untersuchung ich mit grosser Sorgfalt begann und wobei ich einige höchst interessante und unerwartete Resultate erhielt. Da ich aber die Untersuchung dieses Theiles meines Gegenstandes noch nicht ganz beendigt habe, wegen der vielfachen Wiederholung der Versuche, welche erforderlich sind, um den verschiedenen, den Untersuchungen in der organischen Chemie ganz besonders eigenthümlichen Quellen des Irrthums zu begegnen, sehe ich mich genöthigt, die Bekanntmachung derselben einige Wochen zu verschieben, und ich darf alsdann hoffen, im Stande zu sein, einige sonderbare und wichtige Thatsachen über diesen interessanten Gegenstand mitzutheilen.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber den Bau der Oefen und Kessel,

von

E. F. Anthon.

Wenn man bedenkt, seit welcher Zeit die Alchemisten, Chemiker u. s. w. sich der Oefen bedienen, so muss es uns wirklich wundern, dass wir noch nicht zu dem Standpuncte gelangt sind, auf welchem man über die Zweckmässigkeit im Baue der Oefen nur einer Meinung sein kann, d. h. dahin, wo wir wissen werden, unter welchen Umständen mit der geringsten Menge Heizmaterial die grösstmöglichste Hitze nicht nur hervorgebracht, sondern auch für einen speciellen Zweck am vortheilhaftesten verwendet werden kann. Die Ursache hiervon mag theils in der Kostspieligkeit, in dieser Beziehung directe Versuche anzustellen, theils in einer unrichtigen Beurtheilung der, bei einem nach neuen Grundsätzen erbauten Ofen, erhaltenen Resultate liegen.

Aus letzterem Grunde darf es uns denn auch nicht wundern, dass wir häufig Fälle finden, wo man das günstige Resultat eines neu erbauten Ofens entweder in dem Roste, dem Zugloch, oder in sonst etwas zu finden glaubt, während es bei einer genaueren Betrachtung in den richtigen Dimensionen des Rauchfanges, oder sonst wo sich zeigt. Häufig mag auch wieder das erhaltene Resultat durch grössere oder geringere Aufmerksamkeit beim Heizen selbst, günstiger, oder minder günstig ausgefallen sein. So weiss ja jeder, der nur einigermaassen im Gange befindliche Oefen beobachtet hat, dass bei einer aufmerksamen Heizung minder gut erbauter Oefen oft ein günstigeres Resultat erhalten wird, als bei einer minderen

Aufmerksamkeit beim Heizen, selbst bei bedeutend besser construirten Oefen.

So will ich nur im Vorübergehen eines Fehlers erwähnen, den man sich sehr häufig beim Heizen zu Schulden kommen lässt. Derselbe besteht nämlich in der ungleichförmigen Ausbreitung des Brennmaterials auf dem Roste. Hierdurch wird natürlich der Luftzug entweder ganz oder doch grösstentheils durch die unbedeckten Zwischenräume des Rostes gehen, und so die Veranlassung herbeiführen, dass das Material nur äusserst schlecht brennt, oder bei einer Steinkohlen- oder Torfheizung gar ganz verlischt.

In neuerer Zeit hat man eine Verbesserung in dem Ofenbau darin zu finden geglaubt, dass man Circulationscanäle im Ofen anbrachte. Man ist aber hierbei von einem ganz unrichtigen Gesichtspuncte ausgegangen, indem man die Circulationscanäle in das Mauerwerk anlegte.

Hierdurch sind nun folgende Nachtheile herbeigeführt worden:

a) Man hat die Aussenfläche des Kessels, auf welche das Feuer wirken soll, anstatt zu vermehren, vermindert.

b) Man hat dem Feuer so viel wärmeabsorbirendes Mauerwerk dargeboten, dass man beim jedesmaligen Anheizen des Ofens nicht nur an Zeit, sondern auch an Brennmaterial verliert.

c) Man hat durch diese Construction den Nachtheil herbeigeführt, dass der Ofen nur schwierig, ja in manchen Fällen gar nicht, ohne ihn theilweise zusammen zu reissen, ausgebessert werden kann.

d) Man kann den Ofen, wenn man ihm nicht einen für sich besonderen und zwar sehr guten Schlot giebt, nicht mit Steinkohlen heizen, weil der geringe Zug dann Veranlassung giebt, dass sich die Canäle sehr häufig ganz verstopfen. Aber auch selbst wenn man letzteren Fehler umgeht, so ist man zuweilen einer andern Unannehmlichkeit ausgesetzt, nämlich derjenigen, dass man, um den gehörigen Zug zu unterhalten, stärker feuern muss, als es vielleicht der Zweck erfordert.

Durch die Anführung aller dieser aus Erfahrung abgeleiteten Gründe dürfte es wohl einleuchtend sein, dass nie oder nur sehr selten auf die seitherige Weise, mittelst des Circu-

lationssystems beim Kessel- und Pfannenofenbau ein Vortheil zu erwarten ist. Der durch dieses System zu bezweckende Hauptvortheil, „nämlich die Wärme so lange als möglich im Ofen zu behalten,“ ist nicht im Stande (wenigstens auf die Weise, wie man dieses seither zu Wege zu bringen suchte), auch nur theilweise obige Nachtheile aufzuwiegen. Das was ich bis jetzt gegen den Circulationsofenbau bemerkt habe, gilt nicht der Theorie und diesem Systeme selbst, sondern lediglich nur der Art und Weise der seitherigen Ausführung.

Nur dann, wenn wir von dem Gesichtspuncte ausgehen, die Aussenfläche des Kessels, auf welche das Feuer wirken soll, zu vermehren, nur dann, sage ich, kann das Circulationssystem von Nutzen sein. Dieses kann man in höherem oder niederem Grade dadurch erreichen, dass man z. B. kleineren, und zwar Kugel- oder Seitenkesseln, ungefähr die Gestalt einer Kugelhupfenform giebt, und dann an die innere thurmartige Erhöhung, in gleicher Höhe mit dem Kesselrande, ein Blechrohr anbringt, welches in den Schlot mündet, und welches einen solchen Durchmesser hat, der für den Durchgang alles Rauches nicht hinreichend ist, so dass ein Theil des Rauches auf die gewöhnliche Weise in den Schlot gelangen muss. Befindet sich der Kessel unter einem Mantel, so kann auch das Rohr wegbleiben, wo man aber, wie es sich von selbst versteht, die Oeffnung an der Spitze der Bodenerhöhung offen lässt. In weit höherem und zweckmässigerem Grade sucht man aber obigen Zweck dadurch zu erreichen, dass man bei grösseren, besonders pfannenartigen Kesseln den Rauch und die erhitzte Luft durch 2, 4 oder mehr Röhren gerade durch die zu verdampfende oder nur zu erhitzende Flüssigkeit leitet. Es ist hierdurch leicht möglich, der zu erhitzenden Flüssigkeit eine sehr grosse erwärmende Fläche darzubieten, möglichst alle Wärme zu benutzen und schnell zu arbeiten.

Um verständlicher zu werden, füge ich noch vorschlagsweise die Zeichnung eines Kessels, entblösst von seinem Mauerwerke, dar.



A Der Kessel.

B Der Rost.

c Circulationsröhren, welche durch die Flüssigkeit und durch das vordere Mauerwerk des Ofens gehen. Dieselben sind vorne mit Deckeln versehen, um sie mit Leichtigkeit reinigen zu können.

Bei e ist das Heitzloch und

bei f ist das Aschenloch,

Es bedarf kaum noch einer Erwähnung, dass Kessel, Circulationsröhren und Mauerwerk verschiedener Modificationen zur Erreichung des einen oder anderen Endzweckes fähig sind.

---

2) *Methode, die Cochenille auf ihren Gehalt an reinem Farbestoff zu prüfen,*

von

E. F. Anthon.

Durch eine von der Société industrielle in Mühlhausen ausgeschriebene Preisfrage veranlasst, stellte ich eine grosse Reihe von Versuchen an. Ich umgehe die Herzählung derselben, und wende mich sogleich an dasjenige Verfahren der Cochenilleprüfung, welches mir nach meinen Versuchen das einfachste und sicherste scheint. Ausser dem sogleich näher zu beschreibenden Verfahren, ist auch das Chlor vermögend, ein entsprechendes Prüfungsmittel, jedoch nur in der Hand des aufmerksamen Chemikers abzugeben; denn einerseits hält es schwer, ein immer gleichförmiges Chlorwasser zu erhalten, und andrer-

seits können dadurch Irrthümer eintreten, dass man das Chlorwasser mehr oder weniger lange auf den Cochenille-Auszug einwirken lässt, indem die Bleichkraft des Chlors auf den Carmin nicht momentan beendigt ist. Diese Ursachen sind es auch offenbar, dass diese Methode, die Cochenille mit Chlor zu prüfen, welche früher schon ein Mal in Anregung gebracht wurde, nicht in Aufnahme gekommen ist.

Ich schreite nun zur Beschreibung meines Verfahrens, welches sich darauf gründet, dass das Thonerdehydrat im Stande ist, den Carmin aus seinen Auflösungen gänzlich niederzuschlagen, so dass die überstehende Flüssigkeit klar und farblos erscheint. Dieses Verfahren ist im Stande, selbst dem gemeineren Arbeiter, ein genaues und möglichst schnelles Resultat zu gewähren, da die Erscheinungen, auf denen es beruht, sehr in die Augen fallend sind.

Die zur Prüfung nöthigen Gegenstände bestehen in

a) einem graduirten Cylinderglase, und

b) der Probeflüssigkeit.

a) Der graduirte Cylinder.

Man wähle ein Cylinderglas von $^{3}/_{4}$ — 1 Zoll innerem Durchmesser und von beiläufig 20 — 24 Zoll Höhe, welches der Bequemlichkeit halber mit einem Fusse versehen ist. In dasselbe giesse man eine wässerige Auflösung von 7 Gran reinem trocknem Carminstoff, den man sich dadurch bereitet hat, dass man pulverisirte Cochenille mit Wasser ausgezogen, den Auszug gelinde abgedampft, das Extract wieder mit warmem Weingeist ausgezogen, dieses filtrirt und abermals bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft hat. Zu dieser Auflösung nehme man aber nur so viel Wasser, dass dieselbe in dem Cylinder höchstens einen Raum von 3 Zoll einnehme. Von der Stelle nun, wo die Oberfläche der Flüssigkeit steht, fängt man an zu graduiren, indem man eine Null dahin macht. Jetzt giesst man allmählig von der Probeflüssigkeit zu, rührt (oder besser schüttelt) jedes Mal um, und lässt den gebildeten Lack sich etwas absetzen. Auf diese Weise fährt man so lange fort, bis der Zeitpunct eintritt, an welchem die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint. An dieser Stelle wird alsdann die Zahl 70 gemacht. Der Raum zwischen beiden Normalpuncten wird dann in 70 gleiche Theile getheilt, von denen

jeder natürlicherweise einem Procente Carmin in der Cochenille entspricht. Ich ziehe vor, dem Cylinder diese Einrichtung zu geben und denselben nicht unnütz länger zu machen, und um den einzelnen Graden eine bedeutendere Grösse geben zu können. Dieses kann um so leichter geschehen, da wohl nie eine Cochenille vorkommen wird, welche mehr als 70 Procent reinen Farbestoff enthält.

b) Die Probeflüssigkeit.

Um diese darzustellen, löst man 1 Theil Alaun in 32 Theilen Wasser auf, und setzt so lange Ammoniak zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieses muss vorsichtig geschehen, da ein Ueberschuss von Ammoniak durchaus vermieden werden muss. Diese Mischung ist die Probeflüssigkeit und stellt nach dem Umschütteln, was jedes Mal vor dem Gebrauche geschehen muss, eine weissliche, schwach gelatinöse, gleichförmige Flüssigkeit dar.

Will man nun mittelst dieser Geräthschaft eine Cochenillesorte oder ein Cochenilleextract untersuchen, so wiegt man genau 10 Gran davon ab, zerreibt dieselbe sehr fein, und übergiesst sie mit etwa 100 Gran heissem Wasser; nachdem sich das Ungelöste abgesetzt hat, giesst man den überstehenden klaren Auszug ab, in den graduirten Cylinder, und auf den Cochenillerückstand neuerdings 100 Gran heisses Wasser, und verfährt wie früher. So fährt man fort bis man im Cylinder zu 0 gekommen sein wird, wo dann auch schon die Cochenille fast gänzlich ihres Farbestoffs beraubt sein wird. Nun fängt man an die Probeflüssigkeit zuzusetzen, und zwar kann dieses auf die Art geschehen, dass man das erste Mal gleich so viel zusetzt, dass die Mischung 30 — 35 erreicht; dann aber fährt man mit dem Zugiessen immer allmähliger fort, bis endlich, nachdem der Niederschlag sich etwas abgesetzt hat, die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Ist dieser Zeitpunct eingetreten, so giebt mir die Zahl, die sich da befindet, wo jetzt die Oberfläche der Flüssigkeit steht, den Procentengehalt der Cochenille an reinem Farbestoff an.

---

3) *Das Melampyrin, ein eigenthümlicher chemisch-indifferenter Stoff des Melampyrum nemorosum,*

vom

Prof. Hünefeld in Greifswald.

Das Journal des vorigen Jahres enthält im 2. H. S. 233 eine vorläufige Notiz von dem Stoff, welcher gegenwärtig näher dargelegt wird. 1) *Darstellung:* Die vor oder auch während der Blüthe gesammelte Pflanze wird getrocknet, zuerst an der Luft, zuletzt in einem Kessel, der über kochendem Wasser steht. Wenn die auszuziehenden Stoffe nicht flüchtig sind, die Untersuchung nicht auf die leicht veränderlichen Extractivstoffe gerichtet ist, kann man sich dieses Mittels sehr häufig mit grossem Vortheil bedienen, da es nicht nur viele nähere Pflanzenbestandtheile zur leichteren Sonderung vorbereitet, wohl den organischen Verein (schwache oder lockere chemische Verbindung und adhäsive Gruppirung —) lockerer macht —, sondern auch manche, modificirt durch Wärme und Luft, vor dem Mitaufgelöstwerden mehr oder weniger sichert. —

Die getrocknete Pflanze wird zerkleinert, darauf mit Wasser schwach ausgekocht, das Decoct bis zum Mellago eingedampft, und dieses eine Zeit lang in die Kälte gestellt. Es sondert sich hierbei schon ein nicht geringer Theil des zu beschreibenden Stoffs aus; obschon er gelblich gefärbt erscheint, kann er doch durch leichtes Abspülen mit kaltem Wasser schon ganz weiss und in Krystallen dargestellt werden. Die grössere Menge ist gleichwohl in dem Mellago aufgelöst, oder demselben in kleineren Krystallen beigemengt.

Man scheidet sie auf folgende Weise:

Das mit Wasser verdünnte und durch Kohle gegossene Extract wird zuerst mit Bleizucker-Auflösung, dann mit Bleiessig gefällt. Die erste Fällung ist grüngrau, die andere gelb. Die von den Niederschlägen abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit hinreichender Menge reinen Bleiweisses versetzt und etwas eingedunstet, darauf wieder mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoffgas durchströmt, bis das Blei geschieden war, endlich durch Kohle gegossen, evaporirt und zum Krystallisiren gestellt; es wird eine verhältnissmässig ganz bedeutende Menge Melampyrin, wie ich die zu beschreibende Substanz nennen will, erhalten. In einem andern Falle versuchte ich das Melampyrin aus dem Mellago durch Weingeist zu fällen, da es sich in diesem fast unauflöslich gezeigt hat; indess glückte diess nur so unvollständig, dass so keine Abscheidungsmethode für das Melampyrin gewonnen wurde; der Grund davon ist, dass die freie Säure das Mellago, so wie auch das Wasser desselben, dem Weingeist solvirende Kraft ertheilen. In einem

dritten Fall schied ich das Bleioxyd durch kohlensaures Kali und Natron aus; aber das hierbei sich bildende Kali- und Natronacetat theilt mehrere Auflösungsverhältnisse mit dem Melampyrin und verändert auch das Verhältniss des Weingeistes zu mehreren organischen Körpern. So kann ich nun jene erste Methode als die zur Abscheidung des Melampyrins geeignete empfehlen. Die Eigenschaften dieses Pflanzenstoffs, den ich aus physiologischem und chemischem Grunde als einen eigenthümlichen, aber vielleicht auch den übrigen Melampyren (und verwandten Gewächsen?) zugehörigen aufstellen muss, sind folgende: Geruch- farbe- und fast auch ganz geschmacklos, höchstens ein wenig süsslich, leicht krystallisirbar zu ziemlich grossen, mässig harten, wasserhellen, leicht zerreibbaren, luftbeständigen, rhombischvierseitigen Säulen. Das Melampyrin ist im Wasser leicht auflöslich, in wenig wasserhaltigem Weingeist und im Aether unauflöslich, gegen die Prüfungspigmente unwirksam; es wird weder von Bleizuckerauflösung noch von Bleiessig gefällt, noch fällen es Quecksilberoxydulnitrat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Zinn- und Eisensalze und Gallusinfusum. Salpetersäure wirkt selbst beim Erhitzen nur wenig darauf, Mangansäure nur beim Kochen zersetzend. Chromsäure zeigt wenig Wirkung. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt es zum Theil, verbrennt dann unter Flamme etwa wie das Amylon, und lässt sich schnell und gänzlich zerstören, ohne eine Spur Asche zu hinterlassen. Bei der trokkenen Destillation liefert es kein azotisches Product. Das Ergebniss der Elementaranalyse werde ich in der Zusammenstellung mit dem mehrerer anderer neuer organischer Stoffe späterhin mittheilen.

Es gehört nach den oben angegebenen Eigenschaften das Melampyrin zu den indifferenten Pflanzenstoffen, und zwar zu den chemisch- und dynamischindifferenten, man könnte es etwa zwischen Gummi und Zucker setzen, dem Taurin unter den thierischen Producten analog betrachten. Jedenfalls fehlt es uns noch an einem Ausdruck für solche chemisch- und dynamischindifferente organische Stoffe, von denen ich vermuthe, dass sie bei der Assimilation vermittelnd, annähernd wirken, wie Gallenzucker, Taurin, Speichelstoff in der thierischen Assimilation bei der Verdauung; das Blutroth bei der Sanguification; Extractivstoff, Gummi, Zucker u. a. bei der Vegetation.

Ausser den Untersuchungen Gaspard's über die Ursache der violetten Farbe, welche die Samen von Melampyrum arvense dem Brote mittheilt, wenn sie unter das Getreide gerathen sei, besteht, so viel ich weiss, keine chemische Untersuchung über Melampyren.

Literarischer Anzeiger.

1836. No. VI.

Dieser literarische Anzeiger wird dem *Journale für praktische Chemie*, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *F. W. Schweigger-Seidel*, und den *Annalen der Physik und Chemie*, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, beigeheftet. Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite, oder deren Platz, 1 Gr. no. B. Z.

Bei *G. Wuttig* in *Leipzig* sind so eben erschienen:

Stickel, C., pharmaceutisch-chemische Untersuchung und Darstellungsmethoden. Mitgetheilt für Aerz Apotheker und Chemiker. gr. 8. geh. 14 Gr.

Fischer, Fr., vollst. Archiv der für die Apotheke des preuss. Staats hinsichtlich ihrer Recht Pflichten und sonstigen gesetzlichen Verhältnisse mi Rücksicht auf die Droguisten und Materialisten ergangenen und noch gültigen gesetzlichen Vorschrifte und Verordnungen. Mit K. Pr. Genehmigung. gr. 8 geh. 8 Gr.

Bei *C. A. Kümmel* in *Halle* ist so eben erschienen:

Bley, Dr. *L. F.*, Fortschritte und neue Entdeckunge im Gebiete der Chemie und Pharmacie und der dami verbundenen Hülfswissenschaften, für Chemiker, Apo theker, Techniker, Künstler etc. II. Bandes 1s Hf oder der ganzen Folge 5s Hft. gr. 8. geh. 18 G (22½ Sgr.)

Mit dem vierten Hefte war die erste Periode, welche die ch mischen und pharmaceutischen Entdeckungen und Fortschritte d Jahre 1798 bis 1805 umfasst, vollendet. Die zweite Periode v Entdeckung des Verhältnisses zwischen electrischer und chemisch Thätigkeit durch *H. Davy*, bis zur Aufstellung der Chlortheor enthält die Arbeiten der Jahre 1805—1809 u. wird, wo möglich, 2, höchstens 3 Heften vollendet sein. In diese Periode fallen d höchst interessanten Entdeckungen der Alkali und Erdmetalle dur *Davy*, sowie die wichtigen Untersuchungen über das Chlor. Ei gedrängte Uebersicht wird wiederum am Schlusse die Arbeiten d ganzen Periode zusammenfassen. Der Verfasser hat es sich ange legen sein lassen, die Winke, welche ihm die Herren Herausgeb des Archivs für Chemie und Meteorologie, des Repertoriums f Pharmacie, sowie des Archivs für Pharmacie, in gedachten Werk gegeben haben, sowie eine ähnliche briefliche Mittheilung des nu mehr verewigten, hochverdienten Professors *Geiger* in Heidelbe zu benutzen und derselbe wird sich bemühen, dem Werke für d Folge eine grössere Vollkommenheit zu geben. Von Seiten d Verlegers ist alles geschehen, das Werk typographisch gut auszu statten. Derselbe wird seiner Seits die Fortsetzung desselben mög lichst zu fördern suchen und hofft bei der Wichtigkeit des Buch dass das chemische und pharmaceutische Publicum sich für die Ver breitung desselben interessiren werde.

Metallurgische und mineralogische Chemie.

I.

Ueber die Scheidung des Goldes vom Brand-, Blick- und Kupferhaltigen Silber durch Schwefelsäure in gusseisernen Geschirren,

vom

Dr. J. C. Jordan, in Clausthal.

So Manches der Pfannenschmiedt'sche Process der Goldeinengung im Silber, um es für die Quartation geschickt zu machen, auch noch zu wünschen übrig lässt, so hat er sich doch, in den Händen der achtbaren und geschickten Arbeiter immer noch wohl anwendbar erwiesen, so dass man davon immer nur mit Behutsamkeit zu einem anderen Verfahren übergehen kann; dass er jedoch durch die Scheidung des Goldes mittelst der Schwefelsäure verdrängt werden wird, kann man kaum bezweifeln.

Die bedeutendsten Schwierigkeiten, welche die Scheidung des Goldes durch Schwefelsäure veranlasst, sind unbedenklich die grosse Genauigkeit und Pünctlichkeit, womit alle dabei vorkommenden Arbeiten verrichtet werden müssen, um Material- und Zeitverlust, so wie Abgang an edlen Metallen, nach Möglichkeit zu vermeiden.

Ueber die Entsilberung des Goldes.

Von den, bei der Scheidung erforderlichen Gefässen.

Platingefässe.

Wendet man bei der Entgoldung des Silbers mit Schwefelsäure, vom Anfange bis zum Ende der Lösearbeit, Platin-

Gusseiserne Lösekessel.

Scheut man die Kosten für einen Lösekessel aus Platin, dann steht allerdings auch das Gusseisen zu der Lösearbeit zu benutzen. Das Gusseisen dazu muss feinkörnig, dicht, und der Guss frei von Blasen sein. Das stark gekohlte Roheisen wird durch die Säure am schwierigsten zerlegt. Ob das Roheisen zum Lösekessel bei Holz- oder Steinkohlen erblasen ist, kann, in Bezug auf die Materie, als gleichgültig angesehen werden.

Ist man entschlossen, in Gusseisen zu arbeiten, dann ist es am zweckmässigsten, hierin die Lösung des güldischen Silbers zu beginnen, und bis zu einer gewissen Höhe zu führen, das Silber, so weit wie räthlich, wegzunehmen, oder zu lösen; den kleineren oder letzten Rest des Silbers vom Golde aber in einem Kessel aus edlem Metalle, aus Gold oder Platin verfertigt, zu scheiden. Die Scheidung in eisernen Kesseln ist immer mühsamer, und fordert stets mehr Aufmerksamkeit und Arbeit, als wenn sie in edlen Metallgefässen verrichtet wird *).

Auch schon deshalb sind zu den Nachlösearbeiten Kessel aus edlem Metall zu empfehlen, indem sich darin nicht allein bequemer lösen, sondern auch das edle Metall leichter zusammenhalten lässt.

Bei der ersten Lösearbeit wird immer ein Theil des Eisens zersetzt werden. Die Durchfressung oder Durchbohrung des Lösekessels wird nur selten vorkommen; ein Zerspringen oder Borsten des Kessels möchte kaum zu fürchten sein.

Hieraus gehen Verhältnisse hervor, welche später bei der Betrachtung des Lösevorganges in Beachtung gezogen werden sollen.

Um sich gegen die Nachtheile der Durchfressung der eisernen Kessel, während der Lösearbeit, zu sichern, ist es rathsam, den Lösekessel in einen andern eisernen eingemauer-

*) Die Wegnahme des letzten Silberrestes vom Golde in edlen Metallkesseln, ist mit den letzten Arbeiten der sogenannten Reinscheidung bei der Quartation zu vergleichen. Die Quartscheidung in Glas ist stets etwas waglich und theuer. Die Arbeit könnte auch in Kesseln aus Gold oder Platin verrichtet werden, allein man hat die Kosten solcher Gefässe gescheuet, auch, arbeitete man in Schalen, den Verlust an Salpetersäure und das Verspritzen. Bei Anwendung der Schwefelsäure ist diesen Nachtheilen zuvor zu kommen.

ten Kessel, worunter die Heizung verrichtet wird, zu stellen, und darin durch einen oben angebrachten Kranz fest zu stellen.

Es ist sehr nachtheilig, die durchgegangene Silberlösung aus der Asche zu ziehen und zu sammeln.

Die Feuerung kann bei den Doppelkesseln nicht bedeutend kostbarer werden.

Den Lösekesseln von Eisen giebt man einen flachen und weiten Boden, zieht dagegen ihre Seiten, bis zum Rande, bedeutend zusammen, so dass die Mündung des Kessels mindestens um $\frac{1}{3}$ weniger durchmisst als der Boden. Das Verspritzen und Verlieren der Flüssigkeit wird durch diese Gestalt ungemein behindert.

Noch grössere Vortheile scheinen mir starke geschlagene kupferne Kessel darzubieten; sie werden von der verdichteten Schwefelsäure, auch in erhöheter Temperatur, nur wenig angegriffen. Sie verunreinigen dazu, hat man bei der Entsilberung des Goldes auf die Gewinnung von reinem Kupfervitriol gerechnet, denselben natürlicherweise nicht. Der Verbrauch der kupfernen Kessel kann nicht kostbar werden; nur der Aufwand, welchen die Kesselbereitung herbeiführt, wird verloren *).

Mit Platin beschickte kupferne Kessel schienen mir Vortheile zu versprechen. Ich habe deshalb in Gefässen aus dieser Beschickung einige Versuche angestellt, allein gefunden, dass mit Platin niedrig beschicktes Kupfer bei seiner Anwendung das abgeschiedene Gold immer mit etwas Platin verunreinigt hatte, und dass sich stark mit Platin beschicktes Kupfer nicht brauchbar bearbeiten lässt.

Ist die Entsilberung des Goldes, oder überhaupt die Einengung der zu entgoldenden Masse in Eisen oder Kupfer bis zur wünschenswerthen Höhe gebracht, dann wird es Zeit, die Arbeit in Gefässen aus anderer Materie fortzusetzen und zu beendigen. Hierzu ist dann nur entweder *Platin* oder *Gold*, das bis zu einem gewissen Grade mit Kupfer beschickt ist; oder auch, bei kleineren Scheidemengen, *Porcellan* zu empfehlen.

Hinsichtlich des Platins ist nichts weiter zu bemerken, als

*) Das reine Kupfervitriol wird sehr gesucht und gut bezahlt.

dass man mit der bezeichneten Vorlösung die Arbeit mit einem kleinen Platingefässe, ohne den Process in die Länge zu ziehen, zu beendigen im Stande ist. Es handelt sich bei dieser Einrichtung also eigentlich nur um den billigen Ankauf eines kleineren Gefässes aus edlem Metalle.

So ist es auch hinsichtlich des Goldes. Die Lösegefässe für das eingeengte goldhaltige Silber müssen aus einer Beschickung des Goldes mit Kupfer bestehen, welche durch Schwefelsäure nicht, oder nur schwer angegriffen wird *).

Natürlich ist in Gefässen von solcher Beschickung das Gold eben so gut als in Platin durch Schwefelsäure vom Silber zu befreien. Die Grösse eines solchen Gefässes, so wie eines Platingefässes, dürfte sich nach der möglichen Einengung des güldischen Silbers in Eisen ergeben.

Die Anlage eines mit Kupfer beschickten Goldkessels kann nicht bedeutend genannt werden, denn es kommen dabei, ausser den Anfertigungskosten desselben, die, indem er sehr bequem anzufertigen ist, sehr gering sind, nur die Zinsen des im Golde angelegten Capitals in Betracht. Das Gold des Kessels, das angelegte Capital, kann sich nicht sonderlich verringern, selbst der Goldtheil, welchen der Kessel durch Reibung verlieren kann, kommt nicht abhanden, sondern geht zum Scheidegold über. Wird ein solcher Kessel schadhaft, so ist er leicht zu flicken oder ganz umzuarbeiten.

Die Anlage eines Platinkessels kommt, insbesondere in Bezug auf die Anfertigung, weit höher, die Ausbesserung des-

*) Nach Versuchen bin ich zu glauben geneigt, dass Goldkupfer, welches mit 10 bis 16 Karat Gold gebildet ist, alle zur bezeichneten Absicht nöthige Eigenschaften besitzt. Eine zu Blech gestreckte Verbindung von 6 Karat Gold und 18 Karat Kupfer verlor bei 8stündigem Kochen in englischer Schwefelsäure 2,43 p. C.; 8 Karat Gold, mit noch ein Mal so vielem Kupfer verbunden, gaben 1,40 p. C. ab; 10 Karat Gold und 14 Karat Kupfer mit einander vereint, litten 0,95 p. C. Abgang; eine Mischung aus 12 Karat Gold und eben so vielem Kupfer wurde um 0,70 p. C. leichter; 14 Karat Gold und 10 Karat Kupfer legirt, büsste 0,68 p. C. ein; und endlich liess eine Zusammensetzung aus 16 Karat Gold und 8 Karat Kupfer, nur einen Abgang von 0,17 p. C. wahrnehmen. Die Bleche wurden nun aber auf beiden Seiten im Kochen angegriffen.

selben ist weit schwieriger, daher kostbarer. Der Abnutzung wird das Platin wenig Widerstand mehr, als das mit Kupfer beschickte Gold leisten.

Ist der Platinkessel unbrauchbar geworden, dann wiederholen sich auch alle bezeichneten Ausgaben aufs Neue, und das Material desselben ist, in unanwendbaren Stücken, wenig vortheilhaft wieder zu verkaufen.

Man mag nun aber zum zweiten Lösekessel beschicktes Gold oder Platin anwenden, so wird es zur Erhaltung dieser Gefässe gut sein, wenn man dieselben in ein genau passendes Gefäss aus Gusseisen, oder aus Schwarzblech, oder auch aus Kupfer angefertigt, stellet, und sodann darin die endliche Reinscheidung des eingeengten güldischen Silbers vollendet. Man sieht leicht ein, dass bei einer solchen Sorgsamkeit in Bezug auf die Erhaltung der theuren Gefässe, recht vieles geschehen kann.

Zum Versuche, um die Scheidungsmethode auf nassem Wege zu controliren, kann man wohl einige Male, nachdem man in Eisen vorgelöset hat, die Arbeit in Porcellan, so wie es in Gold oder Platin geschieht, beendigen, allein dabei wird immer nothwendig sein, das Porcellangeschirr in ein Gefäss von Gusseisen zu stellen, um jedes Missgeschick, welches durch die Zerbrechlichkeit der Gefässmasse veranlasst werden kann, zu verhüten.

Sollte es vielleicht möglich sein, die letzte Scheidung stets in Porcellan zu verrichten, so wäre vieles gewonnen.

Gestalt der Gefässe.

Auf die Gestalt der Gefässe, welche bei der nassen Scheidung nöthig sind, kommt vieles an. Ohne die ganze Folge der Scheidung vor Augen zu haben, lässt sich über ihre Bildung nichts bestimmen.

Helme und Helmdeckel der Lösegefässe.

Man mag nun in Gusseisen oder anderen Metallen lösen, so bedarf man der Dampfabführungsröhren, und darnach der helmartigen Deckel der Lösegefässe.

Diese helmartigen Deckel können aus Rollenblei verfertigt werden. Sie müssen am oberen Rande rundum mit einer etwa

3 bis 4 Zolle tiefen Rinne versehen sein, in die man den Helmdeckel stellt. Die Rinne wird bei der Lösearbeit mit Wasser gefüllt, um den Helmdeckel luftdicht verschliessen zu können. Im Innern des Helmdeckels, rund um den Kranz desselben herum, bringt man einen Bleistreif an, welcher die hier verdichteten sauren Dämpfe über den Schliessrand des Lösekessels wieder in denselben zurückführt.

Oben auf dem Helmdeckel wird noch eine Oeffnung angebracht, durch welche man, ist es erforderlich, bei der Lösearbeit in das Lösegefäss sehen, und im Nothfalle auch Säure nachtragen kann. Auch diese Oeffnung muss mit einem kleinen Deckel, der mit Wasser luftdicht gesperrt wird, so wie der Lösekessel, versehen sein.

Die Lösekessel mit dem Helmdeckel müssen in einem verschlossenen Heerde stehen, damit die Arbeiter nicht durch die sauren Dämpfe belästiget werden.

Die Scheidekessel werden in einen Heerd von bequemer Höhe, so dass man mit Leichtigkeit davor zu arbeiten im Stande ist, eingesenkt. Man kann 2 oder auch 3 Kessel in einen Heerd legen. Sie können von einem Arbeiter mit Feuerung versehen werden, auch ist dieser noch dabei im Stande, die Helmdeckel von Zeit zu Zeit mit dem nöthigen Sperrwasser zu speisen. Es wird mit Holz geheizt. Das Holz brennt auf einem Roste über dem Aschenfalle, von wo die Luft durch das Brennmittel streicht.

Der Rauch wird von hier unmittelbar, oder durch eine gusseiserne Röhre in den Schlot geführt. Jeder Lösekessel muss für sich geheizt werden können. Der obere Heerdraum, worauf die Helmdeckel zu beobachten sind, von welchen eine Bleiröhre die Dämpfe durch das Gemäuer in das Freie führt, wird von drei Seiten von einer Mauer umgeben. Auch von hieraus, im obern Theile des eingeschlossenen Heerdes, öffnet sich eine weite eiserne Röhre in den Schlot, um die etwa hier noch hervorbrechenden Dämpfe abzuführen.

Die vordere Seite des Heerdes wird mit einer Wippthür, etwa wie bei einem Darrofen, nach Bedürfniss geschlossen.

Hat man die Absicht, die verdichtbare in Dämpfen aufsteigende Säure zu fangen, dann möchte es am zweckmässigsten sein, die Dämpfe aus dem Helmdeckel in eine hinreichend

grosse dichte bleierne Kiste (Vorlage), zu führen, welche hinter dem Heerde, oder auch an der Aussenseite des Gebäudes steht. Es wird gut sein, die Vorlage durch Wasser abkühlen zu können.

Die fernere Entsilberung des Goldes, welche in den Kesseln aus edlen Metallen vorgenommen werden muss, geschieht gleichfalls auf den eben bezeichneten Heerden.

Fällgeschirre.

Hat man zum ersten Male und zwar in Eisen fertig gelöset, dann kann die Masse des Lösekessels mit einer eisernen Kelle in eine hinreichend grosse Schale von Gusseisen geschöpft werden, und die Arbeit im Kessel wieder anheben. Ist es nöthig, das schwefelsaure Silber nach dem Erkalten zu zerkleinen, so kann dieses in dem Fällgeschirre geschehen.

Das Lösegeschirr für das schwefelsaure Silber.

Man kann es aus Rollenblei anfertigen. Die Capacität desselben richtet sich natürlich nach der Menge des zu erzeugenden Silbersalzes; indess zu gross und bedeutend schwer darf es nicht sein, damit es ohne Beschwerde zu handhaben ist.

Man gestaltet dasselbe walzenförmig und giebt ihm einen so starken Durchmesser, dass man bei dessen Tiefe bequem bis zum Boden gelangen kann, um hier bei dem Lösegeschäfte die Masse zu wenden. Man versieht es der Höhe nach mit einigen Hähnen, welche aus Holz oder Blei angefertigt werden müssen.

Nun fällt man es mit warmem Wasser und trägt hierauf das Silbersalz in dasselbe. Hier rührt man die Masse mehrere Male um, lässt sie darnach in Ruhe, bis sie sich vollkommen geklärt hat. Während der Lösearbeit stellt man das Lösegefäss auf eine gusseiserne eingemauerte Platte, unter welcher gefeuert werden kann, um das Lösewasser, vom Boden herauf, immer etwas zu erwärmen.

Das Klare zapft man durch die verschiedenen, über einander stehenden Hähne ab. Von der Trübe darf auch nicht das Mindeste mit übergehen, denn sonst wird vom feinsten Goldstaube verloren und in das Fällsilber übergehen. Die klare Abzapfung wird durch ein bleiernes Gerinne in die Fällpfanne geleitet. Ist noch nicht alles schwefelsaure Silber gelöst, so wird dieselbe Arbeit wie-

derhohlt, so lange noch etwas Erhebliches in Lösung geht. Dann sammlet man den Bodensatz, den Schlamm, und beginnt damit die fernere Lösearbeit in Schwefelsäure entweder, ist die Masse noch sehr bedeutend, abermals in den gusseisernen Lösekesseln, oder, ist sie bereits genugsam eingeengt, in den Geschirren aus edlem Metall, im Falle man nicht in Eisen auslösen will.

Auch die Lösungen aus den edlen Metallgefässen sind auf gleiche Weise zu behandeln, so lange bis das schwefelsaure Silber davon weggenommen ist. Hiernach wird das Staubgold aus den Gefässen gesammelt und noch ferner behandelt, wie weiter unten beschrieben werden soll.

Die Silberfällpfanne.

Man mag das Silber aus der Lösung durch was immer für einen Körper metallisch ausscheiden, so bleibt doch die Einrichtung des Fällgefässes gleich.

Am besten ist die Fällung in bleiernen Gefässen vorzunehmen. Sie müssen, um den Scheideprocess zu beschleunigen und um die Absonderung des Gefällten vom Flüssigen zu erleichtern, eine etwas bedeutende Tiefe haben.

Nach der Menge des gelösten schwefelsauren Silbers, die man auf einmal zu zersetzen gedenkt, macht man die Gefässe grösser oder kleiner. Es wird gut sein, der Fällpfannen zweie zu haben. Die erste mit der schwefelsauren Lösung gefüllte Pfanne stellt man auf eine eingemauerte Gusseisenplatte, unter der man Feuer zu machen im Stande ist.

Hier, hat man die Flüssigkeit der Pfanne durch die Eisenplatte erhitzt, verrichtet man die erste Fällung oder Zersetzung des schwefelsauren Silbers.

Der Boden der Pfanne wird sich bald mit Silber bedecken, welches sich daselbst stets anhäuft. Dadurch entsteht Gefahr für das Gefäss, im Falle man den Boden desselben zu heiss macht.*)

Man lässt daher das Feuer unter der Platte so weit abgehen, dass durch die erregte Wärme kein Blei geschmolzen

*) Hier ist es nur nöthig, die Fällflüssigkeit zwischen 60 bis 70° R. warm zu halten und das gefällte Silber mit einem Kupferstabe von Zeit zu Zeit aufzulockern.

werden kann; man unterhält deshalb das Feuer nur so weit, dass die Flüssigkeit, so lange sie noch ein Bedeutendes von Silber enthält, nur warm bleibt. Wird die Abscheidung des Silbers sparsam, so lässt man das Feuer ganz abgehen und leitet sodann die helle Flüssigkeit aus der ersten bezeichneten Pfanne in eine zweite bleierne Pfanne, welche eingemauert ist, und worin man die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt. Hier stellet man die Fälllauge, wenn möglich, neutral her und befreit sie so von allem Gehalte an Silber.

Es wird sich hier nur noch wenig und sehr zartstaubiges Silber zu Boden setzen, sich hier aber niemals so anhäufen, dass eine zu starke Erhitzung des Bodens des Gefässes, ein Zusammenschmelzen desselben zu fürchten stehet.

Durch diese Einrichtung wird alles lästige und nachtheilige Rühren auf dem Boden des Fällgefässes vermieden, so auch die Gefahr des Zusammenschmelzens des Bleies, welches durch gemeine Arbeiter so leicht geschehen kann, entfernt. Die Arbeit kann bei dieser Einrichtung auch weit sorgsamer und reinlicher geschehen. Dass die zweite Fällpfanne niedriger als die erste gelegt werden muss, ergiebt sich von selbst; man muss aus der ersten die Lösung in die zweite Pfanne rein abfliessen lassen können. Die zweite Pfanne bedarf der Bedeckung während der Zersetzung der Lauge nicht.

Man stellt die Fällgeschirre so, dass das schwefelsaure Salz aus dem Lösegeschirre sogleich in das erste Fällgefäss gelassen werden kann.

Die Fällgeschirre versieht man jedes mit zwei Zapfen, so dass die Flüssigkeit, ist die Fällung vollendet, und hat sich das metallisch abgeschiedene Silber vollkommen zu Boden gesenkt, davon abgelassen werden kann.

Einer der Zapfen ist dicht am Boden des Fällgefässes angebracht, der zweite aber so hoch, dass sich das abgeschiedene Silber bequem darunter, vom Boden an gerechnet, ablagern kann.

Die neutrale, ganz entsilberte Flüssigkeit, welche aus dem ersten Zapfen abgeleitet wird, geht durch kein Filter, diejenige aber, welche durch den Zapfen am Boden abgeht, muss durch ein Filter geleitet werden, damit nichts vom feinen Silberstaube verloren gehen kann.

Fällt man das Silber durch wasserzersetzende Metalle, dann muss die Fällpfanne etwas tief, auch nur bis auf 2/3 gefüllt, dazu die erste noch mit einem Deckel, der die abrinnenden Tropfen wieder in die Fällpfanne führt, versehen sein. Die Ränder des Deckels müssen nicht über, sondern in das Gefäss greifen. Der Deckel muss dazu eine Röhre haben, um das Wasserstoffgas ableiten zu können.

Natürlich ist nach der Zersetzung des Silbersalzes die Flüssigkeit zu prüfen ob das Silber daraus vollkommen rein abgeschieden ist.

Die Aussüssung des gefällten Silbers kann im Fällgefässe gleichfalls vorgenommen werden. Eines besonderen Gefässes bedarf man dazu nicht; je weniger Gefässe angewendet werden, desto geringer ist der Verlust bei der Scheidung.

Nach der Aussüssung wird das Silber getrocknet.

Die neutralen schwefelsauren Salze, welche sich bei der Zersetzung des schwefelsauren Silbers gebildet haben, und vom metallischen Silber abgelassen werden, sind auf schwefelsaure krystallinische Salze zu versieden, oder um ihre Oxyde zu gewinnen, zu zersetzen.

Man mag nun aber das Eine oder das Andere beabsichtigen, so muss diese zweite Arbeit an einem andern Orte und auf keine Weise in dem Goldscheideraume geschehen.

Die schwefelsaure Salzgewinnung aus den Laugen der Fällsilber beschreibe ich hier nicht, indem diese gemeinen Arbeiten als bekannt vorausgesetzt werden können.

Trockengefäss für das Fällsilber.

Man bedarf zur Abtrocknung des metallisch abgeschiedenen Silbers nur einer etwas tiefen geräumigen Pfanne aus Gusseisen. Es stehen auch Pfannen aus Schwarzblech anzuwenden. Man kann diese Pfannen in einen einfachen Mauerkranz, etwa wie gemeine Siedekessel einlegen und die Erhitzung derselben durch Holz verrichten, das Fällsilber darin aber mit eisernen gebogenen Spateln so lange wenden, bis es alle Feuchtigkeit abgegeben hat. Verunreinigung des Fällsilbers mit Eisenoxyd schadet nicht, wie weiter unten erhellen wird. Trocknung oder gar Durchglühung des abgeschiedenen Silbers in einem Glüh- oder Flammofen ist nachtheilig.

Von den chemisch wirkenden Mitteln, welche bei der Scheidung des Goldes Beachtung verdienen.

Schwefelsäure.

Zur Lösung des Silbers ist die sogenannte englische Schwefelsäure am vortheilhaftesten zu verwenden.

Vermöge ihrer Bereitungsweise können der genannten Säure Salpetersäure, schwefelsaures Blei, auch wohl schwefelsaurer Kalk beigemengt sein. Die Salpetersäure schadet bei der Lösung des Silbers nicht, fördert sie vielmehr; allein das Blei- und Kalksalz sondert sich, so wie das Lösemittel zur Silbersalzbildung verbraucht wird, mehr und mehr ab. Hiernach werden sich die bezeichneten Salze, sind sie der Säure beigemengt, scheidet man dadurch Gold, nach Vollendung der Arbeit beim Staubgolde befinden. Von diesen Stoffen ist das Gold übrigens leicht zu befreien.

Ist die Schwefelsäure nicht concentrirt, so greift sie das Silber, wird sie damit erhitzt, nicht stark an, wirkt aber dagegen, kommen wasserzersetzende Metalle, z. B. Eisen mit ihr in Berührung, auf diese kräftig ein.

Diese Einwirkung findet insbesondere so lange Statt, bis die Säure durchs Abrauchen nahe an die Dichtigkeit 1,85 gelangt ist. Durch die Abdampfung aber kann nun auch die Säure nicht dichter dargestellt werden. Die Einwirkung der Säure auf das Silber geht nun aber so lange kräftig fort, bis sie gebraucht ist; dabei wird alles Wasser abgeschieden, es geht mit der schwefligen Säure dampfförmig davon, indem die Schwefelsäure mit dem Silberoxyde kein wasserhaltiges Salz bildet. Bei verdichteter Säure wird, in Berührung mit wasserzerlegenden Metallen nur wenig Wasserstoffgas mit abgeschieden.

Wollte man die sogenannte nordhäuser oder harzer Schwefelsäure anwenden, dann würde die Löscarbeit damit auch gelingen, würde aber weit theurer zu stehen kommen.

Diese Säure wird in der erhöhten Temperatur in wasserfreie Säure und in das zweite Hydrat der Schwefelsäure zerlegt. Die freie Säure würde grösstentheils unzerlegt davon gehen, während die Silbersalzbildung erst insbesondere begönne, wenn das zweite Hydrat erzeugt sein würde.

Wasser zum Lösen des schwefelsauren Silbers.

Zu dieser Arbeit ist jedes Wasser zu gebrauchen, welches keine Chlorverbindung enthält.

Einige Quellwasser enthalten einen geringen Theil Chlornatrium; andere mehr oder weniger stehende Wasser sind mit einem geringen Theile irgend einer Chlorverbindung geschwängert, welche ihnen durch zersetzte Pflanzen- und Thierstoffe zugeführt ist. Alle diese Gewässer sind bei der Lösung des Silbersalzes zu vermeiden. Man kann diese Gewässer, so wie die Menge ihres Chlorgehaltes durch salpetersaures Silber erforschen.

Regenwasser wird gut sein, ist es auch an Orten gesammlet, an denen, wie neben Rösthaufen von Schwefelungen, stets schweflige Säure in die Atmosphäre aufsteigt.

Auch durch das Stehen des Regenwassers in hölzernen Butten wird es endlich verdorben und zur Aussüssung unbrauchbar. Es erzeugt sich durch die Zersetzung des Holzes und Staubes oft Schwefelwasserstoffgas. Auch dieses lässt sich leicht durch etwas Silberlösung erforschen.

Das gemeine Quellwasser, auch das sogenannte harte, ist zur Süssung des Silbers und Goldes anwendbar, lässt es kein Chlor, sondern nur Kohlensäure oder kohlensaure Verbindungen wahrnehmen. Die Kohlensäure für sich zersetzt das schwefelsaure Silber nicht.

Ausser den beiden bezeichneten Wirkungsmitteln bedarf man deren nur noch einige, nämlich:

Aetzammoniak,

um etwa mit möglichster Leichtigkeit die letzten schwerlöslichen schwefelsauren Silbertheile, so wie auch vorhandenes Chlorsilber vom Staubgolde zu nehmen.

Eisencyankalium,

insbesondere als Prüfungsmittel auf Kupfer.

Chlorwasserstoff,

um auf den Silberhinterhalt der Flüssigkeiten zu wirken und diesen zu erforschen.

Von den goldhaltigen Legirungen.

Soll Gold aus irgend einer silberhaltigen Legirung durch Schwefelsäure geschieden werden, so muss dasselbe den 4ten

Theil des Ganzen nicht übersteigen. Geringe Goldmengen werden durch die Schwefelsäure wie durch die Salpetersäure immer in Staubform abgetrennt.

Die Brand-, Blick- und kupferhaltigen Silber, welche Gold enthalten, lassen sich auf ein und dieselbe Art entsilbern. Keine von diesen Verbindungen bietet besondere Schwierigkeiten dar*).

Bei den goldhaltigen Brandsilbern hat man Acht zu geben, dass das Silber; bei den Blicksilbern, dass das Blei, Kupfer, auch wohl etwas Antimon und Silber**); und bei den kupferigen Silbern, dass das Kupfer und Silber vom Golde rein geschieden werde, ferner, dass auch dem Fällsilber, so weit dieses zu vermeiden ist, kein Blei und Kupfer zugeführt wird. Hinsichtlich der Brandsilber, da man in bleiernen Geschirren arbeitet, ist gleichfalls zu sorgen, dass diesen so wenig wie möglich Blei zugeführt wird. Wie das Angedeutete zu behindern stehet, wird bei der Umarbeitung der edlen Metalle zu Königen mitgetheilt werden.

Von der Darstellung des Goldes oder der Entsilberung desselben durch die Schwefelsäure.

Körnen.

Ehe man die Scheidung beginnt, sucht man der Legirung so viele Oberfläche als möglich zu geben. Man erreicht diese Absicht am billigsten durchs Körnen derselben. Liesse man die Körner noch einmal durch Handwalzen, mit einem Schwungrade versehen, laufen, dann würden sie zur Lösung noch geeigneter werden***). Man siehet ein, dass so die Arbeit mit

*) Im Falle sie gut gekörnt sind, wie bemerkt ist; man kann auch goldhaltige Silberbarren in den Lösekessel gerade zu einsetzen und bearbeiten, allein es fordert die Scheidung unter diesen Verhältnissen zu viele Säure und Zeit, indem der Angreifpuncte für die Säure zu wenige vorhanden sind.

**) Zink wird in den Blicksilbern niemals getroffen, auch wenn es aus blendigen Geschicken gewonnen ist; würde auch ohnehin bei der Scheidearbeit nicht nachtheilig sein. Auch Arsen ist bei den Blicksilbern nur in geringer Menge wahrzunehmen, wenn Arsen bei den Geschicken einbricht.

***) Nach dem Walzen aber muss das Silber wieder geglühet werden; da mattes geglühetes Silber leichter, als blankes dichtes ungeglühetes angegriffen wird.

der geringsten Säuremenge und in der kürzesten Zeit zu beenden steht.

Wird die Lösearbeit in Gefässen, welche auf den Process keinen Einfluss ausüben, vorgenommen, dann bleiben sich die Erscheinungen des Löseprocesses allenthalben und bis zum Ende der Arbeit immer gleich. So ist es bei Platin, bei dem beschickten Golde, und Porcellan. Wird in Gusseisen gelöset, dann ist es anders.

Erste Entsilberung oder Darstellung des Goldes durch Schwefelsäure in gusseisernen Lösekesseln.

Bringt man kleine und feine Silbertheile in einen Kessel aus Gusseisen mit dem 2ten Schwefelsäurehydrat oder der englischen Schwefelsäure zusammen, und erhöhet dazu die Temperatur des Kessels und der darin enthaltenen Masse, so wird zunächst das Gusseisen, so wie das Silber auf Kosten des Sauerstoffes der Säure oxydirt, es wird Eisenoxydul und Silberoxyd gebildet. Ein Theil der Schwefelsäure wird hierbei auf eine niedrigere Oxydationsstufe, nämlich zur schwefligen Säure zurückgeführt.

Diese tritt in Gasform mit einigen Wasserdämpfen in die Höhe; denn mit den oxydirten Stoffen kann sie sich, der Temperatur und noch vorhandenen Schwefelsäure nach, welche der unvollkommenen Säure in der Verwandtschaft zu den Oxyden vorstehet, nicht verbinden.

Es geht nun aber die vorhandene Schwefelsäure mit den Oxyden, hier mit dem Eisenoxydul und dem Silberoxyde zusammen und bildet Salze.

Das Eisenoxydulsalz ist wasserhaltig, muss sich aber, der Temperatur halber, bald wieder von einem Theile Wasser trennen.

Das schwefelsaure Silberoxyd bindet kein Wasser. Das Wasser, welches so frei wird, erhebt sich grösstentheils in Dämpfen, ein kleiner Theil davon wird auch wohl durch Vermittelung der Schwefelsäure durch das Eisen zerlegt, wobei Eisen oxydirt wird und gekohlter Wasserstoff austritt.

Der Kohlenstoff, welcher mit dem Roheisen in Mengung war, hat sich bei der Oxydation des Eisens frei gemacht und

ausgeschieden; er mengt sich mit der im Kessel befindlichen Legirung.

Ist Gold in der Legirung, so wird auch dieses frei gemacht und mengt sich mit der Masse im Kessel, indem dieses Metall Schwefelsäure zu zerlegen nicht im Stande ist. Wird die Temperatur des Kessels auf + 326° C. und darüber erhöhet, so kocht die Säure und erhebt sich theils als solche, als Dampf in die Höhe, theils fährt sie fort, sich auf Kosten der Metalle zu zersetzen, wie auch durch den abgeschiedenen Kohlenstoff kohlensaures Gas zu geben.

Auch das schwefelsaure Eisenoxydulsalz kann in dieser Wärme nicht weiter unzersetzt beharren, es wird das Wasser abgeschieden, dabei wird sich, durch den hierbei frei werdenden Sauerstoff auch Eisenoxyd erzeugen, welches sich später wieder wegen der Anwesenheit des Eisens in Oxydul verändern kann. Bei diesem Lösevorgange zersetzt sich immer auch ein Theil Silbersalz auf Kosten des Eisens und Eisenoxydulsalzes wieder, und geht zur Masse der zerkleinten Legirung zurück, um da vielleicht noch mehrere Male derselben Veränderung zu unterliegen.

Diese Arbeit wird so lange fortdauern, als freie Schwefelsäure vorhanden ist; hiernach wird eine, in der Hitze dickschmierige Masse gebildet sein, welche in der Kälte fest wird. Lässt man die Masse im Kessel stehen und erkalten, dann zieht sie aus der Luft bald Wasser an und wird feucht und bröcklich.

Entsilberung des Goldes in kupfernen Lösekesseln.

Entsilbert man in diesem Metalle, dann werden sich die Erscheinungen, welche vom Eisen und dem Kohlenstoffe abhangen, natürlich nicht wahrnehmen lassen.

Die Erscheinungen der Lösearbeit werden hier dieselben sein, wie bei der Lösung des Silbers in Platin oder Gold, nur schwefelsaures Kupfer allein wird in die Lösung übergehen. Dieses kann erwünscht sein, wenn man nur Kupfervitriol zu bereiten gedenkt.

Lösung des Silbers in Gold oder Platin.

In platin- und goldbeschickten Kesseln geht der Process

ganz eben so vor sich, nur dass die Erscheinungen, welche das Eisen und das schwefelsaure Eisenoxydulsalz und der Kohlenstoff veranlassen, dabei nicht hervortreten können.

Regeln, aus der Lösetheorie entwickelt.

Wir wollen die Theorie benutzen, um darnach Normen für die Technik hervorzurufen. Sie zeigt, wie man verfahren muss, um überhaupt, und insbesondere in Eisen, die geringste Säuremenge zu verbrauchen. Man muss in der Wärme wo möglich nie bis zu 326° C. hinaufsteigen *). Gehet die Lösearbeit gut, dann steigen immer nur sehr feine Blasen allenthalben aus der Flüssigkeit hervor und zerspringen auf der Oberfläche derselben sogleich mit Lebhaftigkeit, es ist die schweflige Säure; die Masse steigt dabei kaum bemerkbar. Vereiniget sich hiermit das Kochen, dann werden die Blasen gross, steigen oft, wird die Wärme noch höher, in Haselnuss-Grösse im Gefässe, insbesondere an der Seite desselben 6 bis 9 Zolle in die Höhe. Hat die Masse zum höchsten Ansteigen nicht Raum genug, so geht sie über und veranlasst Verlust an Metallen und Säure. Hieraus geht natürlich die Regel hervor, den Lösekessel, insbesondere wenn er sich nach oben zu verengt, etwa nur bis zur Hälfte zu füllen; erweitert er sich aber, so darf er bis zu ⅔ angefüllt werden.

Drohet die Masse im Lösekessel überzusteigen, und kann man durch Wegnahme des Feuers nicht schnell genug zur Erniedrigung der Temperatur gelangen, dann setzt man so lange Schwefelsäure hinzu, bis die Absicht erreicht ist. Hiernach feuert man wieder so lange mässig fort, bis die Arbeit beendiget ist.

Es ist auch gut, im Beginne der Lösearbeit nicht alle Säure sogleich zuzutragen, sondern etwa den 10ten oder 12ten Theil der Lösesäure zurückzubehalten und diesen etwa am Ende des Lösegeschäftes zuzusetzen.

Ist die Lösung beendiget und noch Säureüberschuss vor-

*) Durch längere Uebung im Lösegeschäfte kann man auch schon durch das Gefühl mit der Hand am Rohre, welches die gasförmigen Körper aus dem Helme abführt, wahrnehmen, ob die Hitze im Lösekessel zu sehr gesteigert ist. Wird diese Erscheinung bemerkt, dann ist es nothwendig, die Wärme herabzustimmen.

handen, dann ist die Lösung wohl klar, aber dickflüssig. Setzt sich dabei der Goldstaub nicht zu Boden, dann trägt man in den Lösekessel Säure nach, welche etwa mit 1/5 Wasser verdünnt ist, und lässt so die Flüssigkeit einige Stunden in mässiger Wärme in Ruhe, worauf man, beabsichtiget man es, die Lösung ohne Goldflinkern abschöpfen kann. Besser ist es aber stets die Goldflinkern im Lösegeschirr absetzen zu lassen.

Sieht man die feinen Blasen auf der Oberfläche, in der erforderlichen Temperatur nicht mehr, dann hat die Lösearbeit aufgehört. Wird sie in Gusseisen verrichtet, so hört diese Austretung der feinen Blasen aber niemals ganz auf, indem sie auch in diesen Verhältnissen durch die abermalige Zersetzung des schwefelsauren Silbers durch das Eisen hervorgerufen wird, denn die Zersetzung des Silbersalzes mehrt sich mit der Sättigung der Säure.

Hiernach ist das zurückgelassene Gold auf diesem Wege, bei aller Sorgfalt, durch die Schwefelsäure nicht ganz vom Silber zu befreien.

Man sieht, dass hiernach im Verhältniss der Temperatur neben der Zersetzung des Silbers, Eisens und Kohlenstoffes der Säureaufwand sehr verschieden sein kann. 74,34 Silberoxyd verbinden sich mit 25,66 wasserfreier Säure zum schwefelsauren Silber.

Ist das Silber in groben Körnern, dann bedarf man noch mehr Zeit und Säure, um das Silbersalz zu bilden. Man kann Tressen- und Spitzensilber in der Schwefelsäure mit Sicherheit in Porcellan lösen, während dieses mit gekörntem Silber in Porcellan misslich ist. Die feinsten Silberkörner und Blättchen lösen sich leicht und am vortheilhaftesten; mit ihnen kann man die Arbeit in Porcellan ohne Bedenken beendigen*).

*) Zu grobe Körner, so wie ein zu starker Granalieneinsatz auf einmal, erlauben weder eine bequeme, noch vortheilhafte Arbeit. Hat man zu viele Granalien auf einmal eingesetzt, dann lagern sie sich, sind sie erst dünn gefressen, durch die Eigenschwere so dicht auf einander, dass die Säure nur schwierig dazwischen kommen kann. Auch das Auflockern des Haufwerkes im Kessel hilft dann nur unvollkommen. Ein Granalieneinsatz von 400 Mark ist zweckmässig, man darf auch wohl noch 100 Mark mehr eintragen. Steigt man mit dem Einsatze bis zu 1000 Mark und noch weiter in die Höhe,

Steigt der Säureverbrauch bei der Darstellung des schwefelsauren Silbers nicht über das doppelte Gewicht der zersetzten Legirung an, dann kann man in dieser Hinsicht noch zufrieden sein. Es lässt sich jedoch mit Grund erwarten, dass die Lösearbeit mit $1\frac{1}{2}$ Verhältnissen Schwefelsäure ins Werk gerichtet werden kann.

Enthalten die zur Lösung in Eisen eingesetzten Granalien auch ein Bedeutendes an Kupfer, dann wird bei der Zersetzung derselben, bei der schwefelsauren Salzbildung im Kessel, während des Löseprocesses, insbesondere gegen das Ende desselben, feuert man zu lange, ein Theil Kupfer, wie von selbst in die Augen springt, metallisch wieder abgesetzt und zu der am Boden liegenden Masse zurückfallen und sich damit mengen können.

Fernere Beobachtung und Verfolgung des Silberlöseprocesses durch Schwefelsäure in Gusseisen.

Ist die Lösearbeit der Granalien mit etwa $1\frac{1}{2}$ Theil Säure auf die Höhe gebracht, welche ich oben bezeichnet habe, und man beabsichtigt, die in Schwefelsäure löslichen Metalle noch ferner wegzunehmen, dann halte ich es nicht gerathen, dieses durch Zutragung von frischer Schwefelsäure zu erzwingen, indem die schon gebildeten dickflüssigen schwefelsauren Salze die Einwirkung der freien Säure gar sehr behindern, dieselbe also kaum zur Zersetzung gelangen lassen. Es wird durch dieses Verfahren an Säure und Zeit verloren. Besser ist es, zuvor die vorhandenen schwefelsauren Salze durch Wasser wegzunehmen und darnach den Rückstand abermals in Schwefelsäure zu kochen.

Lösung der schwefelsauren Salze in Wasser.

Man lasse nach der ersten Lösung das Feuer unter dem eisernen Lösekessel so weit abgehen, dass der Inhalt desselben dadurch kaum noch flüssig erhalten wird. Nun schöpfe man Lösung und Bodensatz aus dem Lösekessel, im Falle die Masse zerstossen werden und das schwefelsaure Silber in Wasser gelöst werden soll; oder man trage sie sogleich in kleinen Thei-

dann lässt sich schon nicht mehr mit aller Sorgfalt und ohne Ermüdung arbeiten.

len in das Lösegeschirr für das schwefelsaure Silber, worin man bereits heissgemachtes Wasser für die Absicht bereit hält: Hier nehme man durch das Lösemittel alles, was bei der geschöpften Masse löslich ist, weg.

Auch bei dieser Lösearbeit wird sich, durch das schwefelsaure Eisenoxydulsalz noch ein Theil schwefelsaures Silber zersetzen, und sich so metallisches Silber zu Boden legen, wobei das Oxydulsalz in Oxydsalz verwandelt wird. Daneben erzeugt sich ein Theil basisches schwefelsaures Eisenoxyd und senkt sich nieder zu den Stoffen, welche in Wasser unlöslich sind. Hierdurch wird die schwefelsaure Salzlösung nun auch etwas gebräunt.

Löset man Silber durchs Kochen in schwefelsaurem Eisenoxyde, dann wird es in grünes Oxydulsalz verwandelt, aber schon beim Erkalten zersetzt sich das neu erzeugte Oxydulsalz wieder und es wird metallisches Silber erzeugt und abgesetzt, und die überstehende Flüssigkeit nimmt abermals die rothbraune Farbe an, indem sie wieder in schwefelsaure Eisenoxydlösung verändert ist.

Ist die Ausziehung der einmal in Lösung behandelten Granalienmasse erreicht, ist sie von aller Flüssigkeit vollkommen befreit, dann wird sie von Neuem in das gusseiserne Lösegefäss zurückgebracht, daselbst mit neuer Säure, welche man, so weit dieses möglich ist, nach dem Gewichte der Masse hinzufügt, in Lösung genommen.

Die Erfahrung, der Aufwand, muss es lehren, wie weit es räthlich sein kann, die zu scheidende Masse auf diese Art zu behandeln. Ist die Lösung in Eisen vollbracht, dann muss der Lösekessel durch sehr verdünnte Lauge*) von dem an-

*) Die Flüssigkeit, woraus das Silber gefället ist und woraus man das Kupfer auskrystallisirt, wird Lauge genannt. Sie pflegt sauer zu sein. Ist das schwefelsaure Kupfer daraus gewonnen und die Lauge (Mutterlauge) stark sauer, dann engt man dieselbe wieder, in Blei, so weit es möglich ist, ein. Hiernach wird sie in eisernen oder kupfernen Kesseln auf das Höchste der Einengung gebracht und darnach in Krüge geschöpft und hingestellt. Hat sie sich in diesen Gefässen durch das Absetzen geklärt, dann wird die so gewonnene, noch Salze enthaltende Säure wieder mit bei der Lösearbeit verwendet.

hangenden schwefelsauren Silber und dem Staubgolde gereinigt werden.

Fertiglösungsgeschäft in Gefässen aus edlen Metallen.

Der chemische Vorgang, welcher bei der Lösung und Entsilberung des Goldes in diesen Gefässen Statt findet, ist bereits angezeigt; ich bemerke nur noch, dass die Löscarbeit als beendigt angenommen werden darf, sobald man, auch in einer angemessenen Temperatur, bei noch vorhandener freier Säure, keine schwefelige Säure mehr hervordringen und ausströmen sieht.

Nach beendigter Scheidearbeit werden die schwefelsauren Salze wiederum durch Wasser weggenommen.

Kann dieses damit nur schwer geschehen, haben sich basische schwefelsaure Verbindungen erseugt, dann ist es gerathen, zum Aetzammoniak Zuflucht zu nehmen, um dadurch das schwefelsaure Silber löslicher zu machen.

Soll das Scheidegold nicht fein, sondern etwa von einer Feine, welche zwischen 21 und 22 Karat fällt, dargestellt werden, dann bedarf es der sorgsamen Behandlung des Staubgoldes mit Ammoniak nicht.

Nähere Bezeichnung der Staubgoldmasse in den Lösekesseln aus edlem Metall, so wie deren Behandlung.

Ist Chlorsilber durch das Lösewasser des schwefelsauren Silbers, auch wohl noch etwas vom schwefelsauren Silber mit dem Golde gemengt, dann thut man wohl, will man feines Gold darstellen, durch eine geringe Digestion des Staubgoldes mit Aetzammoniak, zuvor alle Silberverbindungen wegzunehmen und hiernach zu süssen.

Das Ammoniak bildet mit dem schwefelsauren Silber bekanntlich ein leichtlösliches Doppelsalz und daneben das Chlorammoniumsilber, welches sich auch in Wasser löset.

Anders verhält es sich mit den andersartigen Beimengungen des Staubgoldes, welche etwa aus Blick- oder kupferigem Silber dazu geführt sein können. Sie sind alle durch reine, oder doch wenigstens nicht mit Salpetersäure gemengte Chlorwasserstoffsäure bis auf den Kohlenstoff wegzunehmen.

Der Kohlenstoff ist durch Einschmelzung des Staubgoldes

mit Kali oder mit Kali (Pottasche) und Salpeter wegzunehmen. Mit Kali und Salpeter ist die Staubgoldmasse auch schon ohne Digestion mit Chlorwasserstoff von allen den bezeichneten Stoffen zu trennen, wenn man die Arbeit in irdenen (nicht in Graphit-) Tiegeln, in Bezug des vorhandenen Kohlenstoffes, mit aller Vorsicht behandelt.

Man mag nun die Masse vor dem Einschmelzen, um den Goldkönig zu erhalten, mit Chlorwasserstoff behandeln, oder nicht, so geschieht die Einschmelzarbeit stets in einem guten sogenannten einfachen Zugofen, in irdenen, almeröder, Tiegeln. Die Tiegel für das Gold befeuchtet man im Innern und bestreuet sie sodann mit Boraxpulver, und stellt sie in den Ofen. Sind sie hier erglühet und an den Seiten verglaset, dann setzt man das mit Fluss beschickte Gold behutsam, damit nichts verstäubt, nach und nach zu. So wie die Masse im Tiegel kein Gas mehr entwickelt, nicht mehr steigt, bedeckt man denselben und bringt sie in guten Fluss, damit sich das Gold wohl absetzen kann. Nun lässt man den Tiegel allmählig erkalten. Ist der Goldkönig aus dem Tiegel genommen, dann werden die Scherben desselben ins Wasser geworfen, und sind sie von aller alkalischen Materie befreit, untersucht, ob kleine feine Goldkörner an den Seiten anhangen. Diese werden gesammelt, ehe die Tiegelstücke zur Krätze gehen.

Gemeine Pottasche mit kohligen Theilen darf zu diesen Einschmelzungen nicht benutzt werden; so auch kein Graphit-Tiegel.

Es wird dadurch das schwefelsaure Kali der Pottasche zersetzt und zum Theil in Schwefelkalium verwandelt, welches, wird es im Schmelzen durch den Einfluss der Luft nicht wieder zersetzt, Gold aufnehmen und wegführen kann.

Das gesüsste Staubgold ist auch mit reiner Glätte und wenig Kohle zu einem Könige zu schmelzen, welcher auf der Capelle zu vertreiben ist und darnach brandfeines Gold giebt.

Fällarbeit des schwefelsauren Silbers.

Die Lösung des schwefelsauren Silbers enthält begreiflich alle löslichen schwefelsauren Salze, welche durch die geschiedene Legirung hervorgegangen sind. Ist die Lösung mit

schwefelsaurem Kupfer gemengt, dann thut man wohl, will man die Fällsilber brandfein darstellen, aber nicht brennen, das Silber durch Kupfer zu scheiden. Diese Verhältnisse werden bei den Blicksilbern übrigens nicht eintreten, da denselben nur wenig Kupfer beigemischt ist.

Die Fällung geschieht in den bezeichneten Bleipfannen durch Kupferplatten. Ist die Flüssigkeit neutral, zeigt in ihr kein Prüfungsmittel noch Silber an, dann wird sie nach einiger Ruhe abgelassen, und der Vitriolsiedung übergeben. Das abgeschiedene Silber wird in der Fällpfanne gesüsst. Es ist unnütz, die Süssung auf das höchste zu treiben. Nach dem Süssen nimmt man das Silber aus der Fällpfanne, und trocknet es wie angegeben.

Fällt man das Silber durch Krätzkupfer, so wird es durch daraus abgeschiedenes Antimon bedeutend verunreinigt werden.

Da die bezeichnete Arbeit in bleiernen Gefässen vorgenommen wird, so kann es doch wohl nicht anders kommen, als dass nach den Verwandtschaftsgesetzen auch etwas schwefelsaures Blei und wenig hergestelltes Kupfer zum Fällsilber gelangt, worauf bei der Zusammenschmelzung desselben, soll es brandfein dargestellt werden, Bedacht zu nehmen ist.

Fällt man das Silber durch Zink oder Eisen, dann ist es nothwendig, die Fällpfanne mit einem Deckel zu schliessen, wie oben beschrieben ist, damit das unreine Wasserstoffgas recht bald aus dem Arbeitsraume geführt wird. Kann bei dieser Fällung des Silbers auch Luft mit unter den Deckel des Fällgefässes dringen, dann hat man sich zu hüten, dass keine Flamme das Gasgemenge berührt und Explosion erregt.

Auch hier muss sowohl das schwefelsaure Zink als Eisen nach Möglichkeit neutral dargestellt werden und die Lauge, ehe man sie in die Vitriolsiederei abgiebt, untersucht werden.

Die bei dieser Arbeit erfolgenden Kupfer- und Zinksalze müssen einige Male umkrystallisirt werden, sollen sie eisenfrei sein.

Alle Verlösung in Eisen wird auf die Darstellung des Zink- und Kupfervitriols stets einen nachtheiligen Einfluss ausüben. Ist der reine Kupfervitriol leicht und mit bedeutendem Vortheil abzusetzen, dann schlage ich vor, die erste Entsilberung nicht in Gusseisen, sondern in starken, geschlagenen,

kupfernen Kesseln vorzunehmen. Dergleichen Gefässe sind zwar theurer, allein sie werden, selbst im Vereine mit dem Silber, von der verdichteten Schwefelsäure weniger als die Lösekessel aus Gusseisen angegriffen werden.

Die Mutterlauge enthält von allen diesen Arbeiten noch schwefelsaures Eisenoxyd von röthlichbrauner Farbe, welches allerdings noch zu einiger Anwendung dient, im Ganzen aber nur wenig Werth hat.

Die Scheidung des Silbers durch Eisen und Zink geht gut und leicht von Statten. Das Fällsilber bedarf keiner sorgsamen Abwaschung, es ist brandfeines Silber daraus darzustellen.

Zusammenschmelzung des gefällten Silbers.

Ist das Silber durch Eisen oder Zink abgeschieden, dann kann es mit einem Gemenge, zur einen Hälfte aus Pottasche, zur andern aus abgeknistertem Kochsalz zusammengesetzt, gemengt und zusammengeschmolzen werden. Man wird brandfeines Silber erhalten.

Diese Schmelzungen müssen stets in allmeröder, oder ähnlichen Tiegeln vorgenommen werden. Graphittiegel werden von Salzflüssen durchbohrt, bilden dazu nachtheilige Schwefelungen, insbesondere werden die des Silbers erzeugt, welche sich im feurigen Flusse zwar wieder zersetzen, wobei sich schweflige Säure entbindet, welche Silber in Staubtheilen mit in die Höhe reisst.

Das ein Mal bei dem Einschmelzen gebrauchte Kali und Kochsalz kann zurück gelegt werden; es steht so oft zu verwenden, als noch ein bedeutender Theil von freiem Kali dabei ist.

Die kupferigen oder durch Kupfer gefällten Silber sind ebenso zu behandeln, nur thut man wohl, bei der Mengung derselben mit dem angezeigten Salzflusse noch einige p. C. Salpeter in Pulverform hinzuzumengen, und damit die Silber in einen König im irdenen Tiegel zu schmelzen.

Ist auch zwischen den durch Eisen oder Zink gefällten Silbern etwas schwefelsaures Blei zu bemerken, dann wird es nothwendig, auch bei deren Zusammenschmelzung etwas Salpeter zu verwenden.

Sind die bei der Goldscheidung erzeugten schwefelsauren

Salze nicht zu verkaufen, was selten der Fall sein dürfte, dann stehet das schwefelsaure Silbersalz leicht auszukrystallisiren und mit dem geeigneten Kalianthelle einzuschmelzen, um so das Silber brandfein zu gewinnen. Der Silbergehalt der zurückbleibenden sauren Lauge kann zulezt durch Chlornatrium oder Eisen gewonnen, und bei der Schmelzung des schwefelsauren Silbers mit zugesetzt werden.

Könnte man schwefelsaures Silber durch Kochsalz im Schmelzen zersetzen, dann würde die Herstellung dadurch am billigsten sein. Trocken aber zersetzen sich diese Körper nicht, sie gehen vielmehr mit einander in Verbindung.

Durch erhöhte Temperatur das schwefelsaure Silber zu zersetzen, ist nicht rathsam. Die nöthige Vorrichtung und der gewisse Silberverlust mahnen davon ab.

Schliesslich deute ich hier noch an, dass die Lösung des Silbers in Gusseisen durch Schwefelsäure, den Pfannenschmiedt'schen Process, welcher auf der Ocker am Harze in Ausübung steht, zu vertreten im Stande ist. Natürlich muss sodann durch diesen bis nahe zur Quartation geschieden werden *).

Es fragt sich, wie viel hierbei, gegen den jetzigen Weg der Schwefelung, zu ersparen ist. Man würde bei diesem Verfahren der Kessel aus edlem Metall überhoben sein, vorausgesetzt, dass man Kolben beizubehalten entschlossen wäre, oder zur Anwendung des Porcellans oder Steinguts überginge.

Nachtrag.

Vorstehender Aufsatz ist im Jahre 1832 verfasst. Im Jahre 1835 hat einer meiner achtenswerthen Schüler, der Hüttenelevе F. Heinzmann, zur Ocker, auf einer metallurgischen Reise auch Kremnitz besucht, und auch dort die Goldscheidung durch Schwefelsäure, in Gusseisen, mit angesehen.

Ich will hier nur den einfachen Gang der kremnitzer Goldscheidearbeit andeuten. Er scheint mir wesentliche Verbesserungen zuzulassen. Das Lösegeschäft des goldhaltigen Silbers wird in gusseisernen Kesseln beendigt. Es ist bequemer, kür-

*) Vollkommen rein, bis auf das letzte Atom, lässt sich das Gold von dem Silber durch die Schwefelung desselben nicht abtrennen.

zer und vortheilhafter, und, in Hinsicht auf das Feinausbringen, in jeder Hinsicht sicherer, die letzte Wegnahme des Silbers vom Golde in kleinen Gefässen von Gold oder Platin zu bewirken. Ist es nicht auf chemisch feines oder doch brandfeines Gold abgesehen, dann ist das Roheisen, oder auch das Kupfer schon mit mehr Zuversicht, aber doch immer, in Bezug auf die erwachsenden Producte, mit mehr Mühe und Säureverbrauch zu verwenden. Ein goldenes Feinlösegefäss kann bei keiner etwas bedeutenden Scheideanstalt Bedenken veranlassen, indem bei dessen Verbrauch nur allein die Kosten der Bereitung des Feinlösegefässes, die nur unbedeutend sind, verloren gehen.

Man hat im kremnitzer Scheidelaboratorio zwei gusseiserne Scheidekessel für den Beginn der Arbeit, und einen kleineren zur Auskochung des Goldes. Neben den Kesseln, welche zur Behandlung der Silbergranalien bestimmt sind, hat man zwei bleierne eingemauerte Pfannen zum Süssen des Goldes, und zwei zum Fällen des schwefelsauren Silbers angebracht. Dabei sind kupferne Kessel zur Wassererwärmung vorhanden. Das gefällte Silber wird in einem Flammofen scharf durchglühet und dann eingeschmolzen. Auch das gewonnene Gold wird eingeschmolzen, und darnach in Eingüsse gebracht. Die entstehende Krätze wird, wie sich von selbst versteht, gehörig benutzt. Ist das Silber geschieden, dann wird die silberfreie Lauge zur Salzbereitung gegeben. Sie wird eingeengt und zum Krystallisiren hingestellt. So wird sie natürlich so lange behandelt, bis kein Kupfervitriol mehr, auszukrystallisiren ist, und nur noch sogenannte Mutterlauge übrig bleibt, welche anderweitig benutzt wird.

II.

Der Goldscheideprocess zur Ocker bei Goslar,

vom

Dr. J. L. Jordan, in Clausthal.

Das wenige Gold des Rammelsberges wird hier mit vieler Geschicklichkeit von dem Silber geschieden. Man nimmt sämmtliche Blicksilber aus der Kupferarbeit sowohl, als auch aus der

Bleiarbeit der Julius-, Sophien- und Marienhütte in die Scheidearbeit. Die Blicksilber dieser Hütten habe ich (1829) von 14 Lth. 12 Gr. bis 15 Lth. 4 Gr. fein gefunden. Der durchschnittliche Feingehalt der bezeichneten Silber fiel zwischen 14 Lth. 17 bis 18 Gr.

Die Blicksilber der genannten Hütten haben keinen gleichen Goldgehalt, sie lassen in der Mark von $^3/_8$ bis gegen $^3/_4$ Gr. wahrnehmen. Die Blicksilber aus der Kupfer- und Bleiarbeit zusammengenommen, haben durchschnittlich immer nur bis sehr nahe an $^3/_4$ Gr. Gold gegeben.

Der Ertrag des Rammelsberges an brandfeinem Silber pflegt jährlich von 3626 bis zu 4600 Mark hinaufzusteigen. So ist es wenigstens in den Jahren 1824 bis 1835 der Fall gewesen. Den Goldgehalt auf die Mark Brandsilber vertheilt, kommt zu Zeiten nicht voll auf $^3/_4$ Gr., gewöhnlicher aber doch etwas über $^3/_4$ Gr., selten aber steigt er zu $^7/_8$ Gr. oder wohl noch ein Merkliches höher an. Nie steigt er zu einem vollen Grän heran. In den letzten 15 Jahren sind aus dem Rammelsberge überhaupt 156 Mark $1^1/_4$ Loth Gold erfolgt.

Das Vorkommen des Goldes im Rammelsberge hat bereits oft die Aufmerksamkeit rege gemacht. So wie mein nun verstorbener Sohn aber Gold in der Zinkblende Lautenthals und Clausthals entdeckt hatte, war es uns sehr wahrscheinlich, dass auch das Gold des Rammelsberges aus der daselbst mit einbrechenden Zinkblende, welche in den Hüttenbetrieb übergehet, abstammen möchte. Es ist wohl beachtenswerth, nur in der Zinkblende Lautenthals und Clausthals allein wird die kleine Goldmenge gefunden, in dem in den Gängen mit einbrechendem Bleiglanze, Eisen- und Kupferkiese aber, sind diese vollkommen frei von Zinkblende, ist auch niemals eine Goldspur zu finden.

Nach den bezeichneten Thatsachen untersuchten wir auch noch aus einigen anderen Gegenden derbe Blendemassen, und nahmen in aller, uns in bedeutender Menge zu Gebote stehender Zinkblende, Goldspuren wahr. Auch scheint es nach Handstücken und Nachrichten, welche ich erhalten habe, dass alle diejenigen südamericanischen Schwefelkiesniederlagen dann am goldreichsten zu sein pflegen, wenn in ihnen die schwarze Zinkblende in einiger Menge einbricht.

Die Arbeiten der Goldscheidung werden wie folgt hinter einander verrichtet.

Das Körnen der Blicksilber.

Man beginnt die Arbeit mit 600 Mark Blicksilber. Dieses Metallgemische besteht bekanntlich aus vielem Silber und wenig Blei, wozu noch etwas Kupfer hinzuzutreten pflegt; auch kann es einen geringen Theil Antimon und Arsenik, und so wie es am Rammelsberge Statt findet, auch einen Theil Gold enthalten, im Falle diese Stoffe mit den Geschicken, woraus das Blicksilber abgeschieden wird, mit einbrechen. Seltener wird dabei Kobalt und Nickel getroffen.

Die Blicksilberkuchen werden zuerst, um sie bequem in einen Graphittiegel, welcher in einem gemeinen Tiegelofen bereit steht, zum Einschmelzen tragen zu können, in einige zollgrosse Stücke zerbrochen. Dieses geschieht am leichtesten, wenn man die Blicksilber rothglühend macht, und sodann darauf schlägt, indem diese Metallmischung die Eigenschaft besitzt, in dieser Wärme leicht und kurzbrüchig zu werden. Man bedeckt, nach dem Besetzen des Tiegels, das Blicksilber mit einer zwei Finger starken Decke Kohlenstaub, und bringt das Metall in dünnen Fluss, nachdem der Tiegel mit einem eisernen Deckel geschlossen ist. Fliesst das Metall gehörig dünn, dann wird es mit einem mit etwas Lehm überzogenen eisernen Löffel, oder auch mit einem kleinen Graphit-Tiegel ausgeschöpft und gekörnt.

Man giesst das flüssige Silber in einem dünnen Strahle in einen kupfernen Kessel in kaltes Wasser. Das Wasser wird während des Gusses, durch einen Rührstab oder Besen, am zweckmässigsten unter dem dünnen Strahle in stete rasche Bewegung gesetzt oder zerschlagen. Hierdurch werden die gebildeten Metallkörner vor dem Zusammenschweissen geschützt. Ist das Wasser bedeutend erwärmt, dann wird es abgelassen, und wieder kaltes eingetragen. Die Körnung ist wohl gelungen, wenn die Metallstücke klein, rundlich, dünn und blattartig sind.

Das Schwefeln der Blicksilber.

Ist das Wasser über den Granalien abgeschüttet, dann

mengt man sie mit gepulvertem Schwefel, während sie noch feucht sind. Man theilt jeder Mark Blicksilber 2 Loth Schwefel zu. Nun trägt man die mit Schwefel gemengten Blicksilberkörner in einen Graphittiegel, welcher im Tiegelofen bereit stehet, ein, und vertheilt hiernach zu jedem Silbereinsatze den Schwefel nach dem Augenmaasse. Es wird am zweckmässigsten sein, die reichlichsten Schwefelsätze zu unterst in den Tiegel zu legen. Man giebt vorsichtig schwache Glühung, damit zuerst die Feuchtigkeit abdunstet, wonach sich der Schwefel mit dem Metalle verbindet. Dünnflüssig darf die Masse im Tiegel während des Nachsetzens nicht werden, sonst gehen die nachgesetzten, mit Schwefel gemengten Körner zu schnell ein und explodiren, sowie die Feuchtigkeit das schon gebildete Schwefelmetall erreicht. Hierbei wird Silber aus dem Tiegel geschleudert. Auch legt sich, heizt man zu rasch, der fliessende Schwefel über das Metall und verfliegt unbenutzt, verzögert auch den Schwefelungsprocess, indem der Schwefel mit dem Metalle in zu geringer Berührung steht. So wie die eingetragene Masse im Tiegel nur wenig gesunken ist, wird immer wieder gekörntes Silber mit Schwefel, in kleinen Mengen, nachgetragen, bis der Tiegel gefüllt ist. Die vollständige und durchgreifende Schwefelung des eingetragenen Metalles ist eine wichtige Arbeit.

Das Absondern des Goldes aus der Schwefelung, das sogenannte Niederschlagen.

Das Niederschlagen oder Zusammensammeln des bei der Schwefelung der Blicksilber metallisch in feinen Theilen aus der Verbindung geschiedenen Goldes geschieht durch oxydirtes Blei, durch die bekannte Glätte. Diese wird auf Kosten der Schwefelung, durch den Schwefel derselben, hergestellt. Das vom Sauerstoffe befreite Blei zersetzt nun einen verhältnissmässigen Theil der im Tiegel befindlichen Schwefelungen, indem es diesen den Schwefel entzieht, und sich selbst damit verbindet. Die so wieder im Tiegel entschwefelten Metalle senken sich nach und nach als schwerere Stoffe im Schmelzgute zu Boden, und sammeln auf diesem Wege die feinen Staubgoldtheile an sich, indem sie sich damit verbinden, und

darnach aus der flüssigen Masse zu Boden sinken, um da den sogenannten angereicherten Metallkönig zu bilden.

Bei der beschriebenen Arbeit wird auch ein geringer Bleitheil in den mit Gold angereicherten Metallkönig geführt, indem er, mit dem freigewordenen Silber vereint, gegen die Einwirkung des Schwefels der durch Blei zersetzlichen Schwefelungen geschützt, mit zu Boden sinkt, wo alles in möglicher Ruhe verharret, so dass hier abermals ein Bleisilber gebildet wird, womit das Gold zusammengetreten ist. Es wird klar sein, dass bei wiederholtem Schwefeln des angereicherten Metallkönigs, dieser um so bleireicher werden muss, je öfterer er dergleichen Arbeit unterzogen wird.

Vier bis fünf Stunden hindurch streut man jede Viertelstunde etwas Glätte über die flüssigen Schwefelungen im Tiegel. Es wird auf eine Mark Blicksilber etwa 1 bis 1½ Loth Glätte verbraucht.

Bei dieser Arbeit ist die Beachtung des Flusses der Schwefelungen im Tiegel, oder die Temperatur das Wichtigste. Zu niedrige Temperatur, oder unzureichende Dünnflüssigkeit lässt das entschwefelte Metall nicht gehörig zum Sinken, oder Absatze kommen, darnach werden auch die, in dem fliessenden Gute schwebenden Goldtheilchen, nicht hinreichend aufgefangen und mit niedergerissen. Ist die Masse zu dünnflüssig, also die Temperatur zu hoch, so lagert sich das gebildete Bleisilber zu schnell, ohne die wünschenswerthe Goldmenge aufzunehmen, an den Boden des Tiegels ab. Gut ist die Temperatur der fliessenden Schwefelung, wenn die Oberfläche derselben zwar hell, aber ohne merklich bedeutende treibende Bewegung gehet, ferner wenn die aufgestreute Glätte nicht zu schnell von der Oberfläche der Schwefelung verschwindet, sondern gleichsam unter sanftem Zischen von der im Tiegel fliessenden Masse aufgenommen wird. Ist die Oberfläche der flüssigen Schwefelung matt und ohne alle treibende Bewegung, bleibt die aufgeworfene Glätte eine bedeutende Zeit auf der Oberfläche liegen, dann ist die Wärme zu gering. Zu hoch ist aber die Temperatur, wenn die Masse stark treibt, die Glätte stark zischt und sogleich verschwindet.

Man streuet die Glätte am häufigsten neben den Rand des Tiegels, zur Schwefelung, indem hier die Goldtheile immer

schwerer als aus der Mitte der flüssigen Masse zu Boden gerissen werden und sich absetzen. Es darf bei der Niederschlagungsarbeit durchaus nicht geeilt werden, allen Vorgängen muss, bei der geeignetesten Temperatur die volleste Zeit zur Wirkung gegönnt werden.

Ist die Glätte in den gehörigen Pausen nach und nach aufgetragen, und fliesst die Masse hinreichend dünn, dann feuert man nicht mehr, sondern lässt den Tiegel ungestört langsam erkalten. Hiernach hebt man ihn aus dem Feuer und stürtzt ihn um. Bei dem Erkalten des Tiegels ziehen sich die Schwefelungen und das darin befindliche Metall zusammen, so dass beides beim Umstürzen des Tiegels leicht herausfällt.

Um dieses Herausfallen des Tiegelinhaltes zu begünstigen, wird der obere, nach Innen gebogene Rand des Graphittiegels, ehe man denselben in den Tiegelofen stellt, auf irgend eine bequeme Weise weggenommen. Der angereicherte Metallkönig wird von den überliegenden Schwefelungen, welche man von jetzt an Plachmal nennt, abgeschlagen. Das Plachmal ist an den Aussenseiten mit Silberhärchen übersäet, die sich sogleich bilden, sobald sich die Schwefelungen, das Plachmal, so weit zusammengezogen haben, dass die Atmosphäre Gelegenheit erhält, in diese Oeffnung einzudringen, wodurch mittelst des Sauerstoffes der Luft, bei der noch vorhandenen Wärme, Theilchen des Schwefelsilbers geröstet und auf der Oberfläche des Plachmals zersetzt werden, wobei das edle Metall frei wird und hervortritt.

Durch einmaliges Niederschlagen sind die erzeugten Schwefelungen, das sogenannte Plachmal, nicht zufriedenstellend zu entgolden, dieses muss vier bis fünf Mal in die Arbeit genommen, oder niedergeschlagen werden. Man kratzt nun zuerst die Silberhärchen von den Seiten des Plachmals ab, und legt sie zu einer anderweitigen Niederschlagung auf den Boden des Tiegels. Ist das Plachmal zerschlagen, dann legt man auch die Theile desselben, woran der angereicherte Metallkönig lag, so auch die Seiten, an denen sich die Silberhärchen befanden, nach unten zu, oder mindestens doch in, oder gegen die Mitte des Tiegels. Die bezeichneten Stoffe sind gegen die übrige Masse noch insbesondere goldreich. Hiernach füllet man den Tiegel ganz mit dem noch übrigen Plachmal,

und beginnt die Niederschlagung von Neuem, wie vorher gelehrt.

Wird das Plachmal mehrere Male nach einander niedergeschmolzen, dann bildet sich auf der Oberfläche desselben eine Kruste, welche den fernern Niederschlag behindert, wenn man sie nicht abzieht. Sie besteht aus feinen Tiegeltheilen, aus Unreinigkeiten, welche bei dem Zerschlagen des Plachmals zufällig hinzukommen, aus schwefelsaurem Blei, welches durch das Verbrennen der Bleischwefelung gebildet ist, aus Eisenoxyd und noch anhangenden Plachmaltheilen. Will man erfahren, ob das Gold wohl ausgeschieden ist, dann wird zunächst an vier verschiedenen Stellen der Plachmalmasse Probe genommen: 1) aus der Mitte; 2) etwa 3 Zoll unter der Seitenfläche des Plachmalkegels; 3) von der Oberfläche der Seite selbst und endlich 4) von da, wo der angereicherte König lag, etwa 3 Zoll von der Oberfläche dieser Stelle, aus der Masse des Plachmals.

Die ausgeschlagenen Probetheile werden mit der zwei- bis dreifachen Bleimenge beschickt, und auf der Cupelle unter der Muffel abgetrieben, und hiernach das erhaltene Probekorn in reiner Salpetersäure gelöst. Dieser Weg ist nicht gut, indem dabei während der Zersetzung Staubsilber ausgeworfen wird und verloren geht. Besser ist es, die Probetheile vom Plachmal mit dem Dreifachen Kali einzuschmelzen, den dadurch erhaltenen König abzutreiben, und darnach das erfolgende Brandsilberkorn in Salpetersäure zu lösen, um zu finden, was vom Golde noch rückständig ist.

600 Mark Blicksilber pflegen nach der Plachmalarbeit einen 150 Mark schweren König zu geben. Die so erhaltenen Könige sind aber noch nicht goldreich genug. Sind noch Blicksilber vorhanden, dann werden diese mit den Königen in die Bearbeitung genommen. Die Granalien von den Königen werden zuerst mit Schwefel gemengt, unten in den Tiegel gelegt. Ist der Tiegel beschickt und in Ordnung, so wendet man zunächst Blicksilber als erstes Niederschlagungsmittel an. Hiernach wird wieder Glätte nachgesetzt, auf die bereits bemerkte Weise. Wird kein Blicksilber mehr eingeliefert, dann werden die gewonnenen angereicherten Könige weiter für sich behandelt. Oft ist bei dieser Arbeit ein 8 bis 10maliges Einschmel-

zen der Könige, so wie ein eben so oftes Niederschlagen derselben durch Glätte, erforderlich. Die hierbei erfolgenden Könige werden so bleiisch, dass sie fein gebrannt oder doch der Feine nahe gebracht werden müssen, bevor man in denselben das Gold ferner einzuengen im Stande ist. Die Entgoldung der Masse geht sehr unvollkommen, wenn vieles Schwefelblei im Plachmal enthalten ist. Die Könige werden bis zur Quart eingeengt, hiernach fein gebrannt, sodann gekörnt und darnach mit reiner Salpetersäure behandelt. Das Feinbrennen der Könige geschieht unter der Muffel. Die geschwefelten Metalltheile, welche bei dieser Arbeit unter die Muffel gelangen, werden hier, auch bei der behutsamsten Feuerung, gewaltsam zersetzt, so dass die Muffel oft ganz mit den feinsten Metallpuncten besprengt ist. Das sich mit Heftigkeit bildende schwefeligsaure Gas ist der Grund dieser Erscheinung. Die Körner dieses Silbers werden gesammelt, und wieder zum Quartsilber getragen.

Die Quartirung oder Quartation des Goldsilbers.

Sämmtliche vom rammelsberger Hüttenbetriebe erfolgenden Blicksilber werden bis zu 40 oder 50 Mark eingeengt. Sind die Gold- oder Quartsilber gekörnt, dann werden sie geglühet und in 4 gleiche Theile geschieden. Jeden Theil bringt man in einen zureichend grossen Kolben, so dass die Körner etwa nur ein Paar Zoll hoch über einander liegen. Den Kolben stellt man auf abgeknistertes Kochsalz in eine Pfanne, welche auf einem Roste steht. Das Kochsalz soll die zu schnelle Erhitzung des Kolbens verhüten. Man behandelt die Granalien in den Kolben zuerst 3 Mal mit schwacher (= 1,01) Salpetersäure in der Wärme. Hiernach nimmt man stärkere (= 1,2) Säure, und überschüttet auch damit das Scheidesilber zwei Mal. Zuletzt wird wohl noch ein Aufguss mit der stärksten Säure gemacht, deren spec. Gew. = 1,31 ist. Eine Mark des Scheidesilbers verlangt im Ganzen etwa 2 Mark Säure.

Das staubförmige Scheidegold wird nun so lange mit warmem Regenwasser gewaschen, als noch Silbersalz in Lösung gehet. Die Aussüssflüssigkeit wird gesammelt und durch Chlornatrium zersetzt. Das Chlorsilber sammelt man durch das Filter, welches nach dem Trocknen mit 3 Verhältnissen basisch

kohlensaurem Kali eingeschmolzen wird, um das reine Silber zu gewinnen.

Das Staubgold trocknet man und schüttet es hierauf in einen mit Kreide ausgeriebenen almeröder Tiegel, um es vor dem Gebläse einzuschmelzen. Ist es im Flusse, so bestreut man es mit einem Gemenge, welches aus $^1/_3$ Borax und $^2/_3$ Salpeter besteht. Man wirft davon etwa $^3/_4$ bis 1 Loth auf die Oberfläche des gut fliessenden Goldes. Hiernach giesst man es in mit Wachs ausgestrichenen Formen zu Zainen.

Zersetzung des salpetersauren Silbers.

Zu der Lösung des Silbers in der schwachen Säure fügt man die eine Hälfte der Lösung, welche mit der starken Säure veranstaltet ist, und destillirt diese Flüssigkeit aus einem Kolben mit dem Helme. Die Lösung von der stärksten Säure mit der zweiten Hälfte der starken Säure wird wieder im Verein mit einander für sich destillirt. Das Destillat giebt die starke Säure. Ist die Masse im Kolben trocken, dann giebt man so lange und so starkes Feuer, bis das Silbersalz zersetzt ist. Hierbei tritt das Silber metallisch hervor, es wird Säure zersetzt, und die in der Vorlage gesammelte, durch salpetrige Säure gelb gefärbte Flüssigkeit wird jetzt begreiflich wieder helle und wasserklar. Das Silber im Kolben ist mit Wasser zu überschütten, und im Falle, dass sich noch nicht alles salpetersaure Silber zersetzt haben sollte, aus der Lösung durch Kochsalz wieder zu gewinnen und zu sammeln. Bleiben im Kolben oder an den Kolbenscherben feine Silbertheilchen haften, dann sind diese durch Säure wegzunehmen, oder die Scherben mit einzuschmelzen. Der reine metallische Silberrückstand kann beim Silberbrennen zugesetzt werden, oder man kann denselben für sich zusammenschmelzen.

Entsilberung des Plachmals.

Das Plachmal wird in 2 bis 3 Zoll grosse Stücke zerschlagem, und im Graphittiegel im Tiegelofen, mit 25 p. C. altem geschmeidigem Eisen eingeschmolzen. Man legt zuerst einen Theil Eisen auf den Boden des Tiegels und setzt das noch übrige mit dem Plachmal ein. Man giebt so starke Hitze, als es der Tiegelofen zulässt, und rührt einige Male mit einem

Eisenstabe um. Fühlt man in der fliessenden Masse kein Eisen mehr, ist alles geschwefelt, dann hält man mit Feuern inne, und lässt den Tiegel erkalten. Hiernach wird der Tiegel aus dem Ofen gehoben und umgestürzt, und so die geschmolzene Masse erhalten, von der man den König vom überliegenden Steine schlägt. Man erhält einen bleiischen König und armen Stein.

In den Tiegel werden 100 bis 120 Mark Plachmal eingesetzt, woraus ein 60 bis 80märkiger Silberkönig erfolgt. Die bleiischen Könige vom Plachmal werden unter der Muffel fein gebrannt.

Der bei der Entsilberung des Plachmals erfolgende Stein wird in einem Zugofen geröstet, und hiernach das Geröstete in einem Graphittiegel wiederum mit 20 p. C. Eisen eingeschmolzen. Fliesst das Eingesetzte, dann werden noch 30 p. C. Glätte in kleinen Theilen nachgetragen. Die Glätte wird bei diesem Schmelzen durch den vorhandenen Schwefel und durch das Eisen, neben wenigem Kupfer, desoxydirt. Die von dieser Arbeit erhaltenen bleiischen Könige werden auf Ringtesten abgetrieben und fein gebrannt.

Der bei diesem zweiten Schmelzen erwachsende Stein wird Stein vom Stein genannt. Er gehet zum *Krätzschmelzen* über. Zu diesem Schmelzen gelangen die Abfälle von der Reinigung der Gezähe, der Tiegel und die Schlacken, welche man bei dem Niederschlagen des Plachmals abzieht. Man schmilzt diese Masse gleichfalls in einem Graphittiegel, mit etwas Eisen und Glätte ein.

Die bei dieser Arbeit erfolgenden bleiischen Könige werden bei dem Brennen der Niederschlagskönige zugesetzt, da sie noch etwas Gold halten können. Man sollte sie in Bezug der Goldmenge zuvor probiren.

Zu dem *Krätzfrischen* endlich kommt die durch das Sieben von Silberkörnern befreite Windofenasche, so die alten verwaschenen Tiegel u. s. w.

Diese Abfälle werden mit bleiischen Vorschlägen beschickt und in einem *Krummofen* verfrischt. Die Werke, welche bei diesem Frischen entstehen, werden vertrieben, und die Silber für die nächst folgende Goldscheidung aufbewahrt. Der Stein, welcher bei diesem Frischen fällt, wird drei Mal geröstet und

kommt zum Krätzfrischen im nächsten Jahre. Die Schlacken gehen zur Halle. Wenn man nun auch die reichliche Hälfte für die Gewinnungskosten des Goldes wieder hinzugegeben hat, so lohnt es sich dennoch der Mühe sehr, die Arbeit zu verrichten.

III.

Analysen verschiedener Bleisorten,

von

WILH. JOH. JORDAN,

ehemaligem Berggegenprobirer in Clausthal.

Nach sorgfältiger Vorprüfung haben sowohl die Werke als auch die Frischbleie neben dem Bleigehalte stets noch eine veränderliche Menge Antimon, Kupfer und Silber gegeben. Von Eisen zeigt sich in den Werk- und Frischbleien ebenfalls eine geringe Spur, und so auch in den Werken ein geringer, sehr veränderlicher Schwefelgehalt. Er ist den Werken, nachdem der Stein mehr oder minder sorgsam davon abgehoben ist, bei dem Auskellen durch Steinspuren zugemengt. Die unbedeutenden Eisen- und Schwefelspuren der genannten Hüttenerzeugnisse sind bei der Aufstellung des Bestandes derselben niemals mit in Rechnung gebracht.

Auch auf einen Zink- und Arsengehalt sind die Werke und auch das Frischblei sorgsam untersucht, allein es hat sich auch nicht eine Spur davon, weder in den Werken noch in den Frischbleien auffinden lassen.

Ueber den zu betretenden Zerlegungsweg bin ich eine Zeit lang unschlüssig gewesen, allein da der folgende, wie mich die Erfahrung genugsam belehrt hat, vollkommen zufrieden stellende Resultate darreicht, dazu noch erlaubt, das volle Resultat der Zerlegung bald zu gewinnen, woran mir, bei der bedeutenden Anzahl der zu zerlegenden Stoffe insbesondere, recht viel lag, so wurde er um so lieber jedem andern Wege vorgezogen.

Zu einer jeden Zerlegung wurden 5 Grammen angewandt. Diese 5 Grammen wurden zunächst in verdünnter Selpetersäure behandelt, mehrere Male fast bis zur Trockne eingeengt, um das Antimon in antimonige Säure zu verwandeln; diese wurde

gesammelt und mit Beobachtung der bekannten Vorsichtsmaasregeln behandelt, und auf Antimon berechnet. Antimonsaures Blei ward nicht erzeugt. Die noch übrige Lösung wurde mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, welches im Ueberschusse zugesetzt war. Das kohlensaure Blei wurde durch kohlensaures Ammoniak vollkommen gesüsst und durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und sodann die ammoniakalische Kupferlösung, bis auf eine geringe Menge, mit einem Zusatze von saurem kleesaurem Kali eingeengt und so 24 Stunden hingestellt. Durch den Zusatz von saurem kleesaurem Kali sollte die Abscheidung einer höchst geringen Menge Blei, welche mittelst des kohlensauren Ammoniaks in Lösung geht, bezweckt werden. Auch durch starke Einengung der ammoniakalischen Flüssigkeit für sich stehet daraus die Bleispur kohlensauer wieder rein abzuscheiden, und die Kupferlösung davon zu befreien. Diese kleine Bleimenge wurde zu dem übrigen kohlensauren Blei gethan. Das kohlensaure Blei wurde in Salpetersäure gelöst, das Bleioxyd mittelst Schwefelsäure gefällt, sodann nahe zur Trockne gebracht und regelrecht gesammelt und gewogen, um hieraus das Blei berechnen zu können. Die Lösung mit dem Kupfergehalte wurde im Kolben mit Schwefelammonium überschüttet, behutsam verkorkt 10 Stunden lang in schwache Wärme gestellt. Das gefällte Schwefelkupfer wurde auf dem Filter gesammelt, gut und mit aller Vorsicht gesüsst, sodann schnell getrocknet und gewogen, und auf Kupfer berechnet. Ich finde diesen Weg der Kupferabscheidung, vernachlässigt man dabei nichts, vollkommen verlässig.

Zur Bestimmung des geringen Silbergehaltes der Frischbleie waren 5 Gr. zu wenig, es wurden hierzu besonders 10 Gr. in Königssäure gelöst und aus dieser Lösung das abgeschiedene Chlorsilber gesammelt und auf Silber bestimmt. Zur Scheidung sehr geringer Silbermengen aus dem Bleie giebt jedoch das Ansieden oder Einengen des Bleies, darauf das Cupelliren desselben, geschieht beides von wohlgeübter Hand, und mit der nöthigen Vorsicht auf zweckmässig zusammengesetzten und gut geschlagenen Cupellen *), nach meiner Erfahrung, stets gleichförmigere und genügendere Resultate als die Abscheidung durch

*) Die Cupellmasse muss aus kohlenfreier Holz- und Beinasche und Mergel, in mehlfeinem Korn, gemengt sein.

Chlor. Ein geringer Silberabgang wird auf beiden Wegen stets unvermeidlich sein, schon da das Chlorsilber in den vorliegenden Verhältnissen nicht absolut unlöslich ist und das Trocknen und Wägen der Chlorsilberfilter so leicht Täuschung zulässt. Der Silbergehalt ist demnach stets durch die Cupellprobe controlirt.

Bei den Zerlegungen der Werkbleie wurde derselbe Weg betreten, allein wegen des grösseren Silbergehaltes war es hier nicht nöthig, das Doppelte der Masse in Arbeit zu nehmen, um das Silber bestimmen zu können.

1. Clausthaler Hütte.

Werkblei.	Bestandth.	Procente.	Frischblei.	Bestandth.	Procente.
1) vom 2.	Blei . .	95,9656	2) von der	Blei . .	99,5862
Schliechab-	Kupfer .	0,3984	Glätte des	Kupfer .	0,3584
schnitt 1833.	Silber .	0,1744	2. Schliech-	Silber . .	0,0074
	Antimon	3,4616	abschnittes	Antimon	0,0480
		100,0000.	1833.		100,0000.
3) vom 3.	Blei . .	96,3378	4) von der	Blei . .	99,5078
Schliechab-	Kupfer .	0,5230	Glätte des 3.	Kupfer .	0,4384
schnitt 1833.	Silber .	0,1744	Schliechab-	Silber .	0,0058
	Antimon	2,9645	schnittes	Antimon	0,0480
		100,0000.	1833.		100,0000.
5) vom 1.	Blei . .	94,7392	6) von der	Blei . .	99,2590
Bleistein-	Kupfer .	0,8770	Glätte der	Kupfer .	0,6376
schmelzen	Silber .	0,2174	Werke des 1.	Silber .	0,0074
1833.	Antimon	4,1664	Steindurch-	Antimon	0,0960
		100,0000.	stechens 1833.		100,0000.
7) vom 2.	Blei . .	95,6468	8) von der	Blei . .	99,1162
Bleistein-	Kupfer .	0,9064	Glätte der	Kupfer .	0,7174
schmelzen	Silber .	0,1902	Werke des 2.	Silber .	0,0062
1832.	Antimon	4,1666	Steindurchst.	Antimon	0,1602
		100,0000.	1832.		100,0000.
9) vom 3.	Blei . .	94,8262			
Bleistein-	Kupfer .	1,1160			
schmelzen	Silber .	0,1718			
1832.	Antimon	3,8860			
		100,0000.			

1. Clausthaler Hütte.

Werkblei.	Bestandth.	Procente.	Frischblei.	Bestandth.	Procente.
10) vom 3. und 4. Steindurchstechen 1832.	Blei . .	98,4850	11) von der Glätte der Werke des 3. und 4. Steindurchst. 1832.	Blei . .	99,3734
	Kupfer .	0,7574		Kupfer .	0,5580
	Silber .	0,1568		Silber .	0,0046
	Antimon	0,6008		Antimon	0,0640
		100,0000.			100,0000.
12) zu Saigerstücken verschmolzener Bleidreck.	Blei . .	97,4528	13) Krätzblei vom Quartale Reminiscere 1833.	Blei . .	98,2394
	Kupfer .	0,5230		Kupfer .	0,2150
	Silber .	0,0072		Silber .	0,0072
	Antimon	2,0170		Antimon	1,5384
		100,0000.			100,0000.

2. Altenauer Hütte.

	Bestandth.	Procente.		Bestandth.	Procente.
14) vom 3. Schliechabschnitt 1833.	Blei . .	96,5492	15) Frischblei von der Glätte d. 3. Schliechabschnittes 1833.	Blei . .	99,4831
	Kupfer .	0,5104		Kupfer .	0,3984
	Silber .	0,1600		Silber .	0,0065
	Antimon	2,7804		Antimon	0,1120
		100,0000.			100,0000.
			17) von der Glätte der Werke des 1. Bleisteindurchstechens 1833; auf Mergel abgetrieben.	Blei . .	99,2326
				Kupfer .	0,6674
				Silber .	0,0038
				Antimon	0,0962
					100,0000.
16) vom 1. Bleisteinschmelzen 1833.	Blei . .	96,2542	18) von der Glätte der Werke des 1. Bleisteindurchstechens 1833; vom Aeschertreiben.	Blei . .	99,3858
	Kupfer .	0,7970		Kupfer .	0,5974
	Silber .	0,1698		Silber .	0,0046
	Antimon	2,7790		Antimon	0,0322
		100,0000.			100,0000.

2. Altenauer Hütte.

Werkblei.	Bestandth.	Procente.
19) vom 2. Bleisteinschmelzen 1832.	Blei . .	97,0758
	Kupfer .	0,9168
	Silber .	0,1484
	Antimon	1,8590
		100,0000.
22) vom 3. Bleisteinschmelzen 1832	Blei . .	96,8332
	Kupfer .	1,0850
	Silber .	0,1588
	Antimon	1,9230
		100,0000.
23) vom 4. Bleisteinschmelzen 1832.	Blei . .	98,9404
	Kupfer .	0,6774
	Silber .	0,1822
	Antimon	0,2000
		100,0000.
25) Frischblei von der Glätte der auf Mergel vertriebenen Werke eines Extraschliechschmelzens 1832.	Blei . .	99,7052
	Kupfer .	0,1754
	Silber .	0,0070
	Antimon	0,1124
		100,0000.
27) Krätzblei vom Quartale Reminiscere 1833.	Blei . .	98,3724
	Kupfer .	0,2450
	Silber .	0,0044
	Antimon	1,3782
		100,0000.

Frischblei.	Bestandth.	Procente.
20) von der Glätte der auf Mergel vertriebenen Werke des 2. Bleisteindurchstechens 1832.	Blei . .	99,1576
	Kupfer .	0,7076
	Silber .	0,0066
	Antimon	0,1282
		100,0000.
21) von der Glätte der auf Aescher vertriebenen Werke des 2. Bleisteindurchstechens 1832.	Blei . .	99,2002
	Kupfer .	0,6332
	Silber .	0,0064
	Antimon	0,1602
		100,0000.
24) von der Glätte des 3. und 4. Bleisteindurchstech. 1832.	Blei . .	98,4002
	Kupfer .	1,4350
	Silber .	0,0046
	Antimon	0,1602
		100,0000.
26) Frischblei von der Glätte der auf Aescher vertriebenen Werke eines Extraschliechschmelzens 1832.	Blei . .	99,7876
	Kupfer .	0,1274
	Silber .	0,0050
	Antimon	0,0800
		100,0000.
28) Frischblei vom 8. Schliechabschnitte 1834 (von verschmolzenem kiesigem Bleiglanz.)	Blei . .	99,2960
	Kupfer .	0,6090
	Silber .	0,0050
	Antimon	0,0900
		100,0000.

3. Lautenthaler Hütte.

Werkblei.	Bestandth.	Procente.	Frischblei.	Bestandth.	Procente.
29) vom	Blei . .	96,4904	30) von der	Blei . .	99,7098
Schliech-	Kupfer .	0,4384	Glätte der	Kupfer .	0,2392
schmelzen	Silber .	0,1068	Schliechwer-	Silber .	0,0030
1833.	Antimon	2,9644	ke 1833.	Antimon	0,0480
		100,0000.			100,0000.
31) vom 1.	Blei . .	98,0354	32) von der	Blei . .	99,5958
Bleistein-	Kupfer .	0,5180	Glätte der	Kupfer .	0,3188
schmelzen	Silber .	0,1244	Werke des 1.	Silber .	0,0052
1833.	Antimon	1,3222	Bleistein-	Antimon	0,0802
		100,0000.	schmelzens 1833		100,0000.
33) vom 2.	Blei . .	98,6718	34) von der	Blei . .	99,6052
Bleistein-	Kupfer .	0,5580	Glätte der	Kupfer .	0,3434
schmelzen	Silber .	0,1302	Werke des 2.	Silber .	0,0032
1832	Antimon	0,6400	Bleistein-	Antimon	0,0482
		100,0000.	schmelzens 1832.		100,0000.
35) vom 3.	Blei . .	99,0040	36) von der	Blei . .	99,5054
und 4. Blei-	Kupfer .	0,5974	Glätte des 3.	Kupfer .	0,4434
steinschmel-	Silber .	0,1186	und 4. Blei-	Silber .	0,0030
zens 1832.	Antimon	0,2800	steinschmel-	Antimon	0,0482
		100,0000.	zens 1832.		100,0000.

4. Andreasberger Hütte.

Frischblei.	Bestandth.	Procente.	Frischblei.	Bestandth.	Procente.
37) Frisch-	Blei . .	99,3562	38) Frisch-	Blei . .	98,7942
blei.	Kupfer .	0,5140	blei.	Kupfer .	1,1560
	Silber .	0,0098		Silber . .	0,0098
	Antimon	0,1200		Antimon	0,0400
		100,0000.			100,0000.
39) Frisch-	Blei . .	98,3548	40) Frisch-	Blei . .	97,7174
blei.	Kupfer .	1,2754	blei.	Kupfer .	2,0724
	Silber .	0,0094		Silber .	0,0100
	Antimon	0,3604		Antimon	0,2002
		100,0000.			100,0000.

5. Spanisches Blei,
von Blakkes et Compag.

41)	Blei	99,8368
	Kupfer	0,1274
	Silber	0,0038
	Antimon	0,0320
		100,0000.

6. Englisches Blei,
von Rein et Compag.

42)	Blei	99,7470
	Kupfer	0,1990
	Silber	0,0060
	Antimon	0,0480
		100,0000.

Nachschrift.

Vorstehende Zerlegungen werden dem Hüttenmanne, insbesondere dem Fabricanten gelegen sein. Der durchschnittliche Gehalt der gewöhnlichen harzer Werke, Frischbleie u. s. w. an den verschiedenen dazu gemischten Metallen, gehet daraus leicht und klar hervor. Auch sind die Producte der einen Hütte mit denen der andern nützlich zu vergleichen.

Ohne Zweifel werden beide die Zerlegungen zu gebrauchen im Stande sein, kennen sie die verschiedenen Stoffe, welche sie verarbeiten, wohl. Man weiss darnach, welche Stoffe das Kupfer und auch die, welche das Antimon in die Frischbleie führen. Man erkennt darnach auch die Mittel, wornach das eine oder andere Metall zu geben, zu mildern oder zu nehmen stehet. Für die Fabrikspeculation ist der einfache Hüttenmann noch zu wenig vorgeschritten. Es wäre aber wohl sehr wünschenswerth, den Fabriken von dieser Seite stets in die Hände zu arbeiten. Ein Fortschreiten auch von dieser Seite wird eine besondere Quelle des Wohls der metallurgischen Werke sowohl, als auch für den Nationalwohlstand, durch die Fabriken, werden. Hierbei muss aber auch der Fabricant insbesondere den Bestand der Stoffe, welche er verarbeitet, vollkommen genau kennen lernen; z. B. fabricirt er Bleiweiss und liebt man dasselbe hier mit einem gelblichen, dort mit einem bläulichen Stiche, an einem andern Orte ganz weiss, dann muss

er wissen, dass der zuerst angedeutete Farbenton nicht durch Eisen, sondern durch Antimon hervorgebracht werden muss, und dass der bläuliche Schein nur durch Kupfer erzeugt wird, und dass nur Kupfer neben Antimon einen grünlichen Stich giebt.

Das rein weisse Bleiweiss endlich kann nur aus dem reinsten, weder kupfer- noch antimonhaltigen Bleie erzielt werden. Um indessen über diesen Gegenstand genau einig zu werden, ist es unerlässlich, zugleich auf das Mengeverhältniss des einen oder andern zum Bleie gemischten Metalles zu achten; er muss dieses genau wissen, so auch welcher Theil an Kupfer bei der Bleiweissbereitung etwa noch in Lösung weggeführt wird, oder werden kann.

Durch das zum Bleie gemischte Kupfer wird selbst die Bleifarbe verschlechtert, es wird unlieblich grau und lässt sich nicht leicht blank ziehen. Das Antimon erhöhet die Farbe des Bleies. Beide Metalle machen das Blei härter. Das Antimon insbesondere scheint die Zähigkeit des Bleies zu mehren, so dass es dadurch zum Drath- und Röhrenziehen und zum Walzen geschickter wird.

Zu der Anfertigung des Bleizuckers wird das reinste Blei freilich das beste sein, jedoch schadet eine unbedeutende Kupfer- und Antimonmenge auch noch nicht, denn beide Metalle werden sich fast ganz abtrennen.

Bei der Bereitung des Krystallglases kann wenig Antimon nicht nachtheilig sein, so ist es nicht mit dem Kupfer. Auch bei der Mennigebereitung stehet nur ein bedeutender Antimongehalt im Wege; so ist es auch in Bezug des Massikots. Mit dem Kupfer ist es bei diesen Stoffen schon anders, denn dieses wirkt bald, ist es auch nur in geringer Menge da, nachtheilig. Das Kupfer wird bei der Bereitung der genannten Stoffe in kohlensaures Kupfer verwandelt und benimmt der Mennige einiges an Feuer, dem Massikot aber giebt es, so wie dem Patent- und casseler Gelb einen ins Grünliche ziehenden Stich.

Das antimonreiche Blei werden insbesondere die Schrift- und auch Schrotgiesser nicht ungern benutzen.

Will man gelbe Bleigläser und Glasuren im Zutritte der Luft erzeugen, dann darf kein Kupferoxyd im Bleioxyde vor-

handen sein. Ein Arsenikzusatz kann in diesem Falle noch Dienste leisten.

IV.

Zerlegung eines Kupfer - Antimon - Arsenikfahlerzes (eines sogenannten gemeinen Fahlerzes) von der Grube St. Andreaskreuz zu St. Andreasberg,

von

Wilh. Joh. Jordan,

ehemaligem Berggegenprobirer in Clausthal.

Die Fahlerze, welche zu St. Andreasberg einbrechen, gehören ohne Zweifel sämmtlich der zerlegten Art an.

Mohs und dessen Schüler zählen diesen Mineralkörper zum Kupferglanze, und zwar zum tetraëdrischen. Er bricht in dem Gange mit Kalkspath, Quarz, Bleiglanz, Kupferkies, mit Zinkblendespuren, selten mit Rothgültigerz, öfterer mit gediegenem Silber ein. Mit Bleiglanz ist das Fahlerz so innig gemengt, dass es nicht möglich ist, denselben ganz davon zu sondern.

Die Wägung des Erzes gab 4,61.

In kleinen Stücken verknistert das Mineral auf der Kohle, beginnt dabei zur Kugel zu schmelzen und Antimondämpfe und schweflige Säure auszustossen, woneben sich Arsenikgeruch wahrnehmen lässt.

Das Mineral mit Natron geschmolzen, giebt ein Kupferkorn, welches mit Blei auf der Capelle vor dem Löthrohre abgetrieben, ein Silberkorn zurücklässt.

Durch vorläufige Versuche überzeugte ich mich, dass das andreaskreuzer Fahlerz nur aus Kupfer, Antimon, Arsenik, Silber, Eisen und Schwefel zusammengesetzt ist.

In das zarteste Pulver zerrieben, wurde eine Menge des Erzes durch Königswasser vollkommen zersetzt, hiernach die Lösung durch Wasser so weit verdünnt, als es die überschüssige Königssäure zulassen wollte. Das Chlorsilber, welches sich ausgesondert hatte, wurde aus der erkalteten Lösung noch, ehe etwas Wasser zugetragen war, getrennt und gewogen. Nun erst wurde hinreichendes Ammoniak zugefügt, dann Schwefelammonium, welches vorher mit Schwefel geschwängert wor-

den war, und darnach alles anhaltend im Kolben genugsam, aber gelinde digerirt, und so das Antimon und Arsenik weggenommen. In eine andere Menge wurde sogleich, nach Verdünnung der Lösung, Ammoniak im Ueberschusse gethan, wobei sich das Chlorsilber wieder gelöst haben wird, und sodann Schwefelammonium gleichfalls im Ueberschusse zugefügt und digerirt. Durch diese beiden Arbeiten controlirte sich die Wegnahme der so weglöslichen Stoffe zur Zufriedenheit. Die zurückbleibenden Schwefelungen aus beiden Arbeiten wurden für sich in ihren Bestand geschieden, kein unoxydirter Schwefel durfte zurückbleiben, um den Schwefel bei den Schwefelungen durch Chlorbaryum sicher bestimmt zu erhalten.

Das Antimon und Arsenik trennte ich nun aber nicht weiter durch die bekannten verwickelten Wege, die sich nur wenig zum wohlübersehlichen Gebrauche empfehlen. Das Schwefelantimon- und Schwefelarsenikgemenge wurde mühsam im Kolben durch rauchende Salpetersäure zersetzt und geschieden, dann die zurückbleibende antimonige Säure gewogen und das Fehlende als Arsenik angenommen.

Auf die längst bekannte Art wurde ferner durch Salpetersäure das Antimon sogleich aus dem Erzpulver geschieden und endlich das Arsen als Schwefelung für sich dargestellt. Ich habe erfahren, dass dieser ältere Weg allerdings auch, gehet man mit Vorsicht zu Werke, zufriedenstellende Resultate darreicht, auf jeden Fall aber wegen seiner Kürze, leichten Ausführbarkeit und Uebersehlichkeit, insbesondere in Bezug auf die metallurgische Praxis, vor andern so manche Uebereilung zulassenden Zerlegungsweisen den Vorzug zu verdienen scheint.

Die klare salpetersaure Lösung des Erzpulvers wurde mit Wasser verdünnt und hingestellt. Sie hatte sich nicht getrübt. Nun wurde das Silber aus der Flüssigkeit als Chlorsilber geschieden und gesammelt. Hiernach ward die klare Flüssigkeit mit Schwefelsäure gemischt und zur Trockne gebracht. Hierdurch wurde der zugemengte Bleigehalt, der mechanisch durchaus nicht wegzuschaffen war, abgetrennt. Ein Theil von reinen tetraëdrischen Krystallen des Erzes reichte auch keine Bleispur, auch kein Zink dar.

Das durch das oben angezeigte Verfahren erhaltene Schwefelkupfer und Schwefeleisen wurde durch starke Königssäure

zersetzt und das Eisen als Oxydhydrat durch Ammoniak geschieden und darnach das Oxyd noch mit Ammoniak ausgekocht. Hiernach ward das Eisen gesammelt, geglüht und berechnet.

Die ammoniakalische Kupferlösung ward durch Schwefelsäure sauer gemacht, hiernach mit wenig Chlorwasserstoff versetzt und darnach das Kupfer aus der Lösung mit Vorsicht, kochend, durch reines Eisen metallisch geschieden, sodann sogleich gesammelt, getrocknet und gewogen.

Der Schwefelgehalt des Fahlerzes ist aus einer klaren Lösung desselben in Königswasser, durch Chlorbaryum gefunden. Der ausgeschiedene Bleitheil ist hierbei natürlich beachtet.

So sind dann 100 Fahlerz zerlegt in:

Schwefel .	24,5804
Kupfer .	39,3936
Antimon .	34,7483
Silber .	1,1955
Arsenik .	1,5356
Eisen .	1,5466
	100,0000.

Geschwefelt, wie die Metalle im Erze enthalten sind, werden sie wie folgt stehen:

Schwefelkupfer .	45,6400
Schwefelantimon .	47,7460
Schwefelsilber .	1,6124
Schwefelarsen .	2,5337
Schwefeleisen .	2,4679
	100,0000.

Ueberblickt man die Fahlerze in hüttenmännischer Hinsicht, dann wird klar sein, sind sie in Menge vorhanden, dass sie sich zu einer Arbeit auf Schwarzkupfer, sodann zur Entsilberung desselben geradezu eignen; auch dass sie durch Schwefelblei und Eisen dem grössten Theile nach sogleich zu entsilbern stehen.

Ich wünsche, dass auch ein geringer Beitrag zur Naturgeschichte einer Erzreihe, welche der Erhellung noch so sehr bedürftig ist, nicht zurückgewiesen wird. In Bezug des Silbergehaltes dieser Verbindungen ist es besonders in die Augen fallend, wie geringe Verlässigkeit hier zu treffen ist. Auch die achtenswerthesten Analytiker haben sich in dieser Hinsicht

nicht frei gehalten, es müsste denn sein, dass der Silbergehalt in dieser Mineralreihe, ja selbst in einer und derselben Handstufe veränderlich wäre, was ich für unausgemacht halten muss. Gediegen Silber ist aber mit dem Fahlerze hier und da nicht selten gemengt und damit einbrechend. Das Fahlerz z. B. aus der Grube Zilla bei Clausthal ist gar verschieden im Silbergehalte angegeben. Reine Krystalle dieses Minerals aber haben mir immer nur 3,57244 p. C. Silber gegeben, H. Rose stellt 4,97 p. C. Silber auf. Schwefelzink ist zum Fahlerze wohl niemals gemischt, aber recht sehr oft, wohl stets als beibrechender Stoff, mit beigemengt.

Andere dem Fahlerze sehr nahe stehende Verbindungen, sie mögen Spiessglanzbleierz oder Bournonit, Zinkenit, Jamesonit, Federerz u. s. w. benannt worden sein, sind auch von allen Zerlegern, in Bezug des Silbergehaltes, unberücksichtigt geblieben, und doch glaube ich anzeigen zu müssen, dass auch keine von diesen Verbindungen ohne Silbergehalt vorkommen möchte. Ist das Silber für die Substanz vielleicht unwesentlich, so wie bei dem Bleiglanze?

V.

Beschreibung und Zerlegung des Rammelsberger muschlichen und erdigen Ochers,

vom

Dr. J. C. Jordan, in Clausthal.

Das älteste Bergwerk im Harzgebirge, der Rammelsberg, führt bekanntlich in seinem Lager eine bedeutende Mannigfaltigkeit von Metallen; als Gold, Silber, Kupfer, Blei, Eisen, Zink, Arsen, Antimon, Kobalt und Nickel. Alle diese Metalle des Lagers sind vererzt, entweder durch Schwefel oder Selen, vielleicht auch durch beide. Die Schwefelverbinduugen herrschen vor. Das Selen habe ich erst vor mehreren Jahren in den Verbindungen dieses Lagers entdeckt. Es kommt in sehr unbedeutender Menge vor, ich bin selbst nicht anzudeuten im Stande, an welche Erzbase, oder Basen es gebunden sein mag. Im Schwefel und in der stark verdichteten Schwefelsäure, welche ehedem vor dem Rosenthore vor Goslar aus calcinirtem

schwefelsaurem Eisenoxydul destillirt wurde, ist es noch am leichtesten auszuscheiden.

Antimon, Arsen, Kobalt, Nickel und Gold füllen den kleinsten Theil des Erzlagers. Zu Zeiten findet sich das Erzlager von Gangschnüren, welche manchmal nicht unbedeutend sind, durchsetzt. Es scheint mir bemerkenswerth, dass sich in diesen Schnüren allein derbe Antimonbildungen, z. B. das Antimonblei-Fahlerz, auffinden lässt.

In dem bedeutenden Erzlager des Rammelsberges sind nun bekanntlich durch einen anhaltenden Bergbau von mehreren hundert Jahren grosse Räume insbesondere durch Feuersetzen gebildet, und dann wieder ausgefüllet. Noch jetzt geschieht es ebenso. Hierdurch ist der Luft, so dem Wasser, neben der in den Gruben durch Feuersetzen erregten Wärme, die Einwirkung auf die Erze des Lagers erleichtert, so dass deren Zersetzung an vielen Stellen ganz ungemein beschleunigt wird. Die Salze, welche sich bei diesen Zerlegungen bilden, werden durch die Tagewasser gelöset und damit zum grossen Theile durch Abführungsstollen aus den Grubengebäuden geleitet. Die Salze der Lösung zersetzen sich auf ihrem Wege durch den Einfluss des Sauerstoffes der Luft wieder, und fallen in basischer Beschaffenheit zum Theil zu Boden. Diese Veränderung wird auffallend und insbesondere an dem schwefelsauren Eisenoxydule wahrgenommen. Es wird bei seinem Absatze noch andere basische Salze, obgleich nur in geringer Menge, mit sich zu Boden senken, und so das Gebilde im Grunde des Stollens und noch vor der Mündung desselben absetzen, welches ich bald näher bezeichnen werde. Späterhin, fliesst das Grubenwasser erst länger in Sümpfen vor dem Stollenmundloche an der Luft, verändert sich der Absatz desselben, er wird lockerer und loser und erhält allenthalben die bekannte ochergelbe Farbe, bekommt dabei auch einen abgeänderten Bestand. Ochergelb färbt selbst das aus dem letzten Sumpfe wegfliessende Gewässer noch sein Bette, worauf es der Ocker zurollet.

Die bezeichneten Sümpfe vor dem Stollenmundloche des Rammelsberges sind die Stellen, wo der bekannte schöne goslarsche Ocher gewonnen wird. Hier wäre der Ort, wo durch eine zweckmässige Bearbeitung und Versetzung des abgesetzten

Stoffes die schönsten und billigsten Farbestoffe für den mannigfaltigsten Bedarf zu bilden ständen.

Das Gebilde, welches sich auf dem Grunde des Stollens, insbesondere in und vor dem Mundloche desselben sammeln lässt, belege ich mit dem Namen *muschlicher Ocher.*

Muschlicher Ocher.

Er ist von einer Mittelfarbe zwischen *Leber-* und *Schwärzlichbraun.* Er kommt *derb*, immer gestaltlos (amorph) vor, ist dabei gemeiniglich mit sehr dünnen Schichten des *ochergelben erdigen* Ochers durchzogen, so dass er gebändert erscheint. Trocknen die derben Stücke an der Luft, dann ziehet sich das Mineral, so wie etwa schlammiger Thon, zusammen und erhält viele Risse, so dass die Masse darnach leicht in Stücke zerfällt.

Im Innern ist er *starkglänzend*, von einem Glanze, welcher zwischen dem *Fett-* oder *Pechglanze* und dem *Glasglanze* inne steht.

Der Bruch ist *vollkommen muschlich.*

Er ist *ungemein spröde* und zerspringt sehr leicht in *scharfkantige* Bruchstücke, welche, sind sie sehr dünn, an den Kanten durchscheinen.

Er ist *nicht hart*, wird vom Kalkspathe leicht geritzt, und ist deshalb auch leicht in Pulver von ungemein schöner *ochergelber* Farbe, welche etwas ins *Röthliche* zieht, zu zerreiben.

Im Wasser zerfällt er nicht, ziehet auch nur kaum merklich Wasser an.

Vor dem Löthrohre auf der Kohle lässt er neben dem Eisenoxyde Schwefelsäure, Zinkoxyd und einen geringen Kupfergehalt wahrnehmen.

Im heftigen Glühefeuer erhält er die Farbe des Eisenoxydes.

Kocht man den zerkleinten muschlichen Ocher in reinem Wasser, dann zeigt Chlorbaryumlösung darin Schwefelsäure und Eisenkaliumcyanür Eisenoxyd an.

Der rammelsberger *erdige Ocher* zeichnet sich im Ganzen vor dem längst bekannten Gebilde dieses Namens, im Allgemeinen vorzüglich durch seine *schöne* und *satte* Ochergelbe Farbe

aus. Im Glühefeuer nimmt er das Ansehen des bekannten Eisenrothes an.

Im Wasser zerfällt er nicht, ziehet aber die Flüssigkeit mit grosser Begierde an. Vor dem Löthrohre verhält er sich wie der muschliche Ocher.

Auch das damit gekochte reine Wasser wirkt so wie es bei dem muschlichen Ocher bemerkt ist.

Zerlegungsweg der beiden Eisenocher.

Der Bestand der Ocher war vor der quantitativen Trennung der Bestandtheile ausgemittelt worden.

Spuren von edlen Metallen haben sich nicht wahrnehmen lassen.

Die Ocher wurden in Chlorwasserstoff gelöst, dann zur Trockne gebracht, hierauf abermals in Chlorwasserstoff, im Ueberschusse, aufgelöset, sodann mit Wasser genugsam verdünnt. So wurde abgeschiedene Kieselerde mit einer Kohlenstoffspur erhalten. Nun wurde Aetzammoniak im Ueberschusse und einiges Chlorammonium zur Lösung gethan, und das Ganze bis zum andern Tage hingestellt.

Die Flüssigkeit wurde von der ammoniakalischen Fällung geschieden und das Gefällte sorgsam gesüsst. Hiernach wurde es mit Aetzkali im Ueberschuss gekocht und so das Eisenoxyd erhalten.

Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Chlorwasserstoff sauer gemacht und darnach mit kohlensaurem Ammoniak versetzt. Das hierbei gefällte gab eine solche Menge Alumiumoxydhydrat, dass daraus auf die angegebene Menge von zersetzten Thonschiefertheilen, welche mit dem Ocher gemengt waren, mit Sicherheit geschlossen werden konnte.

Sämmtliche Flüssigkeiten wurden jetzt zusammengetragen und nahe zur Trockne gebracht, sodann mit hinreichendem Aetzkali so lange gekocht, bis keine ammoniakalische Verbindung weiter zu zersetzen war. Das Kupferoxyd mit einer Spur Kobalt- und Nickeloxyd wurden so erhalten und hiernach das Kupferoxyd wieder durch Schwefelwasserstoff zu trennen gesucht.

Es blieb jetzt nur noch das Zinkoxyd zu gewinnen übrig,

welches aus der sauer gemachten Flüssigkeit durch einfach kohlensaures Kali und darauf folgendes sorgsames Eintrocknen und Wiederlösen der trocknen Masse erhalten wurde.

Die Schwefelsäure wurde aus den sämmtlichen gesammelten Lösungen, so wie aus der Aussüssflüssigkeit, durch Chlorbaryum, gewonnen. Sie ist hiernach dazu noch aus der Lösung der Ocher in Chlorwasserstoff, controlirt.

Hieraus sind aus dem *muschlichen Ocher* des Rammelsberges erfolgt:

Eisenoxyd	63,854
Schwefelsäure	13,585
Zinkoxyd	1,232
Thon und Kiesel mit einer Kohlenstoffspur (Thonschiefer)	2,000
Kupferoxyd mit einer Kobalt- und Nikkelspur	0,875
Wasser	18,454
	100,000.

Berechnet man den hier ausgeschiedenen Bestand des muschlichen Ochers, dann ergiebt sich ungezwungen ein Gebilde (Gemisch oder Gemeng?), welches aus folgenden Stoffen zusammengesetzt sein wird:

Basisches schwefelsaures Eisenoxyd .	75,402
Eisenoxydhydrat	18,531
Schwefelsaures Zinkoxyd	3,202
Basisches schwefelsaures Kupferoxyd mit einer Spur von Kobalt- und Nickeloxyd	1,337
Feine Thonschiefertheile . . .	2,000
	100,472.

Der *erdige* Ocher wurde bei der nachgewiesenen Behandlung in folgende Bestandtheile getrennt, nachdem er zuerst von anhangender atmosphärischer Feuchtigkeit befreit war:

Eisenoxyd	68,750
Schwefelsäure	9,796
Zinkoxyd	1,293
Thon und Kiesel mit einer Kohlenstoffspur (Thonschiefer)	4,137
Kupferoxyd mit einer Spur von Kobalt- und Nickeloxyd	0,500
Wasser und Verlust	15,524
	100,000.

Der vorstehende Bestand giebt, berechnet, ein Gemeng folgender Beschaffenheit:

Basisches schwefelsaures Eisenoxyd	47,911
Eisenoxydhydrat	43,306
Schwefelsaures Zinkoxyd . .	3,351
Basisch schwefelsaures Kupferoxyd mit einer Kobalt- und Nickelspur . .	0,769
Thonschiefer	4,137
	99,474.

Kohle.

I.

Ueber Selbstentzündung der Holzkohle, nach Preussischen Versuchen.

Aus dem Archiv für die Officiere des Königl. Preuss. Artillerie- und Ingenieur-Corps.

Die Holzkohle gehört zu den Körpern, welche die Eigenschaft haben, Gase zu verdichten, wenn sie mit ihnen in Berührung treten; durch die Verdichtung wird Wärme frei, und wenn jene schnell und heftig vorschreitet, so steigert sich diese bis zur Entzündung der verbrennlichen Substanz. Diese Erscheinung gehört zu den bekannten und ist bei der Kohle verschiedentlich beobachtet worden.

So klar und einfach die Ursache dieser Entzündung vorliegt, so sind doch die den Vorgang begleitenden Umstände weniger einfach, und treten oft in Verbindungen auf, welche scheinbare Widersprüche in den Resultaten veranlassen, die nur erst durch nähere Sichtung des eigentlichen Zusammenhangs festgestellt und aufgelöst werden können. Diese Umstände, deren Zahl nicht geringe ist und die theils von entgegengesetztem, theils von übereinstimmendem Einfluss auf die Temperaturerhöhung und Selbstentzündung der Kohle sind, machen Versuche über diesen Gegenstand schwierig, und führen zu einer Menge von Combinationen, die nur mit bedeutendem Aufwand von Zeit und Kosten durchversucht werden können. Diess ist der Grund, weshalb das, was bisher in dieser Absicht geschehen ist, das wissenschaftliche Interesse nicht in sehr hohem Grade befriedigt.

Die sehr schätzbaren Versuche des Obersten Aubert der

französischen Artillerie in den Annales de Chimie et de Physique XIV, 73 — 84 aus Versuchen über die freiwillige Entzündung der Kohle, im Jahre 1828 in Metz angestellt, enthalten manches Interessante und Belehrende über diese Erscheinung; vieles ist dagegen bei dem Vorgange dunkel und unerklärt geblieben, was freilich nur aus einer grösseren Menge von Thatsachen abgeleitet werden kann, woran es gegenwärtig noch sehr fehlt. Besonders merkwürdig in diesen Mittheilungen ist der Einfluss der verschiedenen Bereitungsart der Kohle auf ihre Selbsterwärmung und Selbstentzündung, was anderswo, so viel bekannt geworden ist, noch nicht untersucht wurde. Andere Versuche, welche von Herrn William Hadfield in England ausgeführt und in einer Abhandlung im London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, Juli 1833 mitgetheilt worden sind, entsprechen grösstentheils nur einem localen Bedürfniss, fesseln aber in so fern die Aufmerksamkeit, als sie mit grossen Massen des entzündlichen Materials ausgeführt wurden, und deswegen Ergebnisse lieferten, die nicht leicht anderswo erhalten werden konnten.

Auch die hier nachstehend entwickelten Versuche können keinen Anspruch darauf machen, die Erscheinung in ihrem ganzen Umfange vollständig erforscht zu haben, sie werden aber doch zu der Zahl der bekannten Thatsachen einige hinzufügen, die vielleicht zur weiteren Aufhellung des Gegenstandes beitragen; aus diesem Grunde sind die daraus hervorgegangenen Resultate der Oeffentlichkeit übergeben worden, wozu sie ursprünglich nicht bestimmt waren. Ihre Entstehung verdanken sie dem Interesse des Dienstes, welches nothwendig machte, dass auf Versuche begründete Vorsichtsmaassregeln gegen Selbstentzündung der Kohle in denjenigen Königlichen Etablissements eingeführt würden, wo dieses Material in grösseren Massen bereitet und verwendet wird. Das Königliche Allgemeine Kriegs-Departement befahl daher, dergleichen Versuche in der Pulverfabrik zu Berlin anzustellen; sie kamen in den Jahren 1832 und 1833 daselbst in Ausführung, und lieferten die hier näher anzugebenden Resultate.

Die Richtung, welche diese Versuche zu nehmen hatten, war durch den Zweck derselben vorgezeichnet; es kam hier vorzugsweise und zuerst darauf an, die Beantwortung einiger

der wichtigsten Fragen zu suchen, und späterhin, wenn es nothwendig scheinen sollte, andere daran anzureihen und zu entwickeln. Jene waren:

Wie lange muss die gewonnene Kohle in ganzen Stücken aufbewahrt gewesen sein, um nach der Zerkleinung gegen Selbstentzündung geschützt zu werden?

Welchen Einfluss äussert das luftdichte Verschliessen der Kohle gleich nach der Gewinnung auf eine frühere oder spätere Selbstentzündung derselben?

Welche Quantitäten und welche Höhen und Weiten der Gefässe sind erforderlich, um die erwähnte Erscheinung bei Aufbewahrung der gekleinten Kohle herbei zu führen?

Welchen Einfluss hat das Zudecken der Gefässe, in welchen die gekleinte Kohle aufbewahrt wird, auf die Selbstentzündung der letzteren?

Ist eine Selbstentzündung der Kohle zu erhalten, wenn sie gröblich gekleint in leinenen Säcken aufbewahrt, oder wenn sie, wie vorher, fein zerkleint frei an der Luft ausgebreitet wird?

Die Vorbereitungen zu den Versuchen begannen mit der Bereitung der Kohle aus Faulbaumholz in einem Retorten-Apparate. Das Holz hatte vor der Verkohlung ein Jahr lang in einem trocknen Schuppen gelegen, und bestand aus Zweigen, die nicht über 1 Zoll stark waren. Der Ertrag der Verkohlung belief sich auf 28 p. C. des Holzgewichts. Bei der Abkühlung der Kohle nach Beendigung des Verkohlungsprocesses im Apparate konnte derselbe nicht luftdicht abgeschlossen werden, war indessen doch keineswegs so weit geöffnet, dass die Luft einen unbehinderten Zutritt hatte. Zur Aufbewahrung während der durch den Versuchsentwurf festgestellten Zeit wurde die im Apparat abgekühlte Kohle in cylindrische Gefässe von starkem Eisenblech geschüttet, und hierin durch das Aufsetzen eines ziemlich genau passenden Deckels von demselben Material, und durch Verkleben seiner Fugen möglichst luftdicht verschlossen, oder ohne Auflegen des Deckels offen hingestellt, je nachdem der zu prüfende Gegenstand des Versuchs es erforderte. Nach Ablauf der bestimmten Zeit der Aufbewahrung wurde die Kohle mittelst bronzener Kugeln während einer einstündigen Bewegung in hölzernen Trommeln, welche um ihre Achse

drehbar waren, gekleint, wodurch sie so fein wie Me
rieben wurde. Wenn es im Sinne des Versuchs lag, so b
man die Kohle unmittelbar nach ihrer Abkühlung im Ap
und ohne vorangegangene Aufstellung in den bezeichnete
fässen, zum Kleinen.

Diejenige Kohle, welche nur gröblich gekleint zum
such gezogen wurde, war auf Walzmühlen mit hölzernen
fern auf eben solchen Unterlagen bereitet und gewisserma
nur gequetscht, so dass sie zum Theil aus Stücken bestand
in ihrer grössten Dimension wohl bis $\frac{1}{4}$ Zoll massen, übri
aber auch Theile enthielt, die in ihrer Grösse bis zum S
hinabgingen.

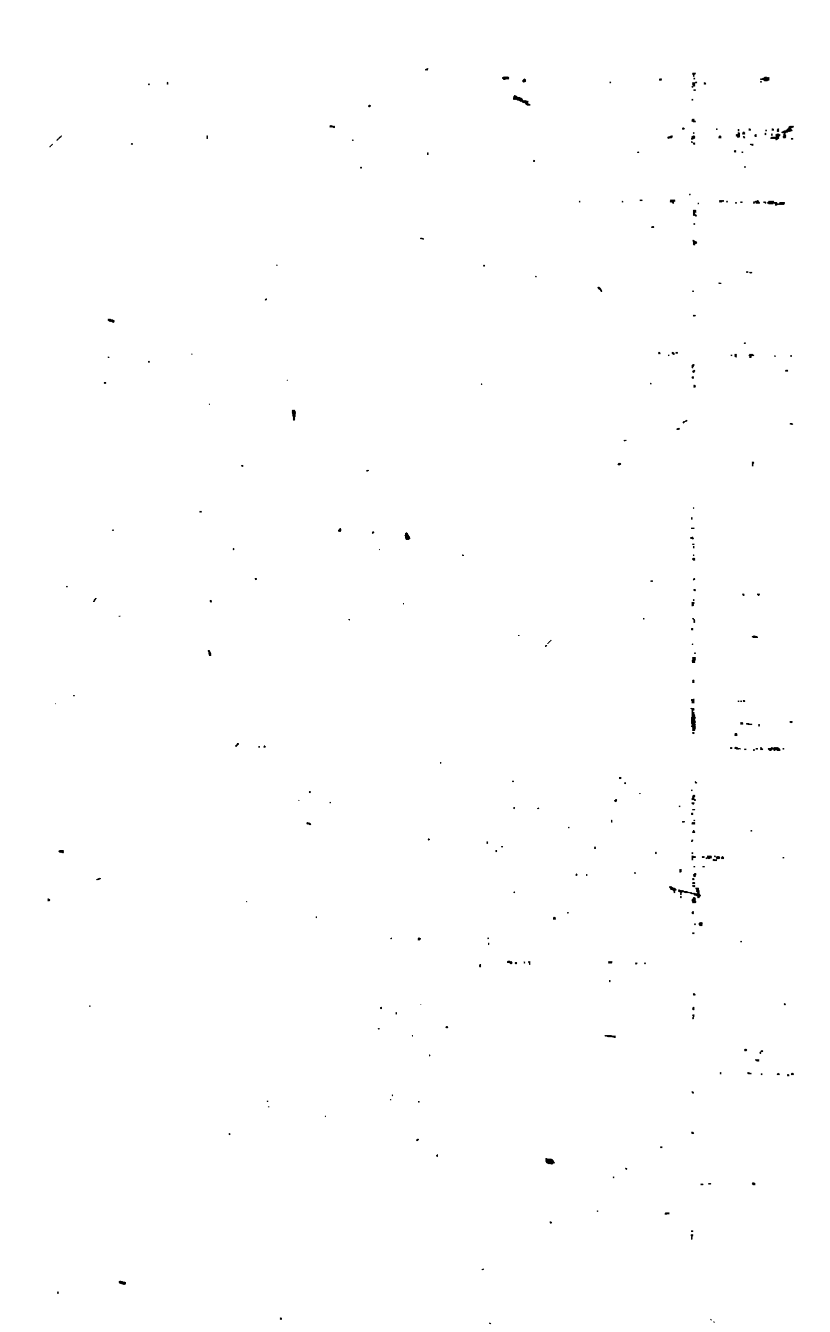
In allen Stationen der Versuchsausführung war ein H
augenmerk auf die Art der Einwirkung der atmosphäris
Luft zu richten; eben so wichtig war es, den Zustand
Luft an und für sich selbst zu ermitteln, weshalb diese d
bezüglichen Beobachtungen, so weit es möglich war, ange
und aufgezeichnet wurden. Bei jedem Versuche stellte
zwei ganz identische Kohlenquantitäten, die eine bei völlig
gehindertem, die andere bei einigermaassen behindertem Z
der Luft, zur Beobachtung ihrer freiwilligen Erwärmung
Gefässen neben einander, welche in letzterem Falle mit e
ziemlich genau passenden, jedoch nicht luftdicht schliesse
Deckel bedeckt wurden.

Das Alter der zum Versuch gezogenen Kohle war
schieden und betrug, von der Beendigung des Verkohlu
processes an gerechnet, 16, 17 und 36 Stunden; noch an
Sorten hatten nach der Abkühlung im Apparate 1 Tag u
Tage theils abgeschlossen, theils offen in den oben angeg
nen blechenen Gefässen gestanden, bevor sie gekleint wur

Um die fortschreitende Erwärmung mittelst des Ther
meters, welches bei allen Versuchen in der Mitte des Ge
ses etwa 5 Zoll tief in die Kohle eingesenkt stand, zu beoba
ten, musste jedes Mal der Deckel der zugedeckten Gef
aufgehoben und so lange davon entfernt werden, als Zeit
forderlich war, die Beobachtung zu machen, worauf er d
wieder aufgelegt wurde. Hierbei konnte jedes Mal neue L
zur Kohle treten.

Bei fast allen Versuchen wurde zur Beobachtung des F

…hle …n	Zustand der Atmosphäre im Versuchslocale.			
…raden.	Datum und Tageszeit		Feuchtigk. der Atmosphäre Procent	Temperat. der Atmosphäre nach R.⁰
½ | … zündung	23. Mai 1832	Morgens	22	12,2
21 | 22 | 24 | Entzünd. 85 | 85		Mittags	25	11,5
		Abends	32	12,2
	24. —	Morgens	36	10,3
41] Entzündung				
43 | 49 | 64 / 31 | 30 | 27	18. Juni	Morgens	28	9,6
		Mittags	11	10,9
		Abends	7	11,5
	19. —	Morgens	26	9,6
		Mittags	18	13,0
		Abends	29	11,7
	20. —	Morgens	28	8,7
36 | 48 | 72 / 21 | 20 | 20	29. Mai	Morgens	32	7,4
		Mittags	22	12,4
46 | 70 / 24 | 23		Abends	26	11,2
	30. —	Morgens	46	8,8
69 / 26		Mittags	38	12,0
		Abends	42	12,0
	31. —	Morgens	45	12,3
	1. Juni	Morgens	50	11,2
	5. Juni	Morgens	32	13,0
		Mittags	25	16,0
		Abends	30	13,9
	6. —	Morgens	38	11,1
		Mittags	22	12,4
		Abends	38	13,5
	7. —	Morgens	48	12,0
	2. Juli	Morgens	37	9,0
		Mittags	30	11,5
		Abends	24	11,0
	3. —	—	32	8,8
	26. Juni	Morgens	39	8,3
		Mittags	36	9,6
		Abends	32	9,8
	27. —	Morgens	39	7,5
	22. Juni	Mittags	12	15,0
		Abends	7	14,4



schritts der allmähligen Erwärmung der Kohle das Thermometer in derselben stehend belassen, wo es so gestellt war, dass man die Grade ablesen konnte, ohne das Instrument aus seiner Lage zu bringen.

Da sich bei dem Versuch II die Kohle, in welcher das Thermometer fortwährend und unverrückt gestanden hatte, entzündete, die zweite identische Quantität desselben Versuchs, worein absichtlich kein Thermometer gestellt war, und dasselbe nur von Zeit zu Zeit eingesetzt und nach der Beobachtung herausgenommen wurde, unentzündet blieb, so vermuthete man, dass die nach dem Innern der Kohlenmasse, wo die Erwärmung am stärksten war und die Entzündung sich fast immer zuerst zeigte, durch die Höhlung eindringende atmosphärische Luft die entstandene Selbstentzündung besonders begünstigt oder vielleicht ausschliesslich veranlasst habe. Eine Wiederholung des Versuchs, welcher in der Uebersicht mit XI bezeichnet ist, widerlegte indessen die Vermuthung in so weit, als nun die andere Quantität ohne eingesenktes Thermometer sich gleichfalls, und zwar auf der oberen Fläche, entzündete.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit der Luft wurde das August'sche Psychrometer angewendet, welches im Versuchslocale aufgestellt war. Die Ergebnisse sind nach den von Herrn August entwickelten Formeln berechnet.

Die angeheftete Tabelle enthält die speciellen Ergebnisse der abgehaltenen Versuche.

Es wurde im Verlauf der Versuche bemerkt, dass die Erwärmung, wie schon erwähnt, in der Mitte des Gefässes etwa 5 Zoll unter der Oberfläche der Kohle am stärksten war, dass sie dagegen in allen Richtungen, nach der Gefässwand, so wie nach der Tiefe hin, bedeutend abnahm, und am inneren Umfange des Gefässes nur wenig höher war, als die Temperatur der Luft.

In der Mitte des Gefässes, wo das Thermometer zur Beobachtung eingesetzt war, erfolgte fast immer, und zwar an dem tiefsten Punct der Einsenkung, die Selbstentzündung zuerst.

Anfangs schritt die Erwärmung nur langsam vor, dann aber bis zur Entzündung sehr schnell.

Bei den offenen Gefässen sah man das hellglimmende Feuer sich lebhaft nach allen Seiten hin verbreiten, bei den bedeck-

ten dagegen konnte beim Abheben des Deckels nur aus einzelnen in die Augen fallenden Aschenflocken grösstentheils an der Oberfläche auf die vorhergegangene Entzündung geschlossen werden, die dann aber bei dem Zutritt der Luft schnell zur starken Gluth aufloderte. Durch das Wiederauflegen und sorgfältige Verschliessen des Deckels wurde die Gluth gedämpft und bald darauf ganz ausgelöscht.

Wirkliche Entzündung kam in fünf Fällen, und zwar nur bei solcher Kohle vor, die 16, 17 und 36 Stunden alt war, wie aus den Versuchen I, II und XI hervorgeht. Je älter die Kohle war, desto weniger erwärmte sie sich. Die frei an der Luft ausgebreitete Kohle erwärmte sich am wenigsten (IX), fast eben so wenig steigerte sich die Temperatur der in zwillichenen Säcken verpackten gröblich gekleinten Kohle (X).

Aus dem Vergleich der Ergebnisse von II, III und IV geht hervor, dass die Erwärmung um so geringer war, je weniger hoch die Kohle gelagert hatte, so dass bei gleichen Quantitäten von 120 Pfund in einem Gefässe 24″ im andern 12″ hoch aufgeschüttet, im ersten Falle eine Entzündung erfolgte, im zweiten nicht. 32 Pfund Kohle, 9″ hoch eingeschüttet, erwärmten sich nur sehr wenig.

In den meisten Fällen entzündete sich die Kohle, wenn diess überhaupt Statt fand, früher in den unbedeckten Gefässen, und erreichte auch hier einen höheren Wärmegrad, wenn keine Entzündung vorging. Die Temperatur der Luft, so wie der Gehalt an Feuchtigkeit, scheinen unter den Statt gehabten Umständen keinen wesentlichen Einfluss auf die Selbsterwärmung der Kohle gehabt zu haben, was den letzteren Punct betrifft, so war während des XIten Versuchs durchschnittlich ein Wassergehalt von 9½ p. C., während des Isten aber von 29 p. C. in der Luft vorhanden, in beiden Fällen aber trat bei den unbedeckten Gefässen in gleichen Zeiten die Entzündung ein: ein Beweis, dass diese ziemlich bedeutende Differenz die Entzündung weder begünstigt noch verhindert habe.

Im Allgemeinen kann aus vorstehenden Ergebnissen gefolgert werden, dass eine mit 28 p. C. Ertrag in verschlossenen Apparaten bereitete Faulbaumholzkohle

sich um so leichter entzünde, je kürzer der Zeitraum zwischen der Gewinnung und Aufbewahrung im gekleinten Zu-

stand ist; dass ferner Kohle von der vorbenannten Art sich nicht freiwillig entzünde, wenn sie in Stücken oder Stäben aufbewahrt wird; sie muss, wenn jenes geschehen soll, fein gepülvert sein;

dass endlich frisch bereitete, fein zertheilte Kohle obiger Art nur in Quantitäten von circa 120 Pfund sich freiwillig entzünde, wenn sie in einem Gefäss etwa 2 Fuss hoch geschüttet sich befindet.

Hierbei ist indessen zu merken, dass diese Sätze nur relative Wahrheiten in sich schliessen, und nur für den bestimmten Fall der beim Versuch Statt gehabten Verhältnisse gelten, indem veränderte Bedingungen auch veränderte Wirkungen erzeugen. Ein Vorfall, welcher am 15ten März 1833 in der Berliner Pulverfabrik sich ereignete, setzt diess näher ans Licht. Es waren 32 Pfund gekleinter Kohle in einen leinenen Sack geschüttet, dieser in einen Blechkasten gelegt und letzterer mit seinem Deckel bedeckt worden. Die Kohle entzündete sich hier in kurzer Zeit von selbst, obgleich 4 Tage alt und in so geringer Quantität aufbewahrt. Dieses Ereigniss zeigte deutlich, dass Manches in dem Phänomen der Selbstentzündung noch unbekannt geblieben war, und dass weitere Versuche darüber wünschenswerth blieben, die denn auch später unternommen und in nachstehender Art ausgeführt wurden.

XII.

Zur Fortsetzung der Versuche, und zwar um zunächst zu erfahren, wie die Gewichtszunahme zu der fortschreitenden Erwärmung bis zur Entzündung sich verhalte, wurde in der früher angegebenen Art Kohle im Ertrag von 28½ p. C. bereitet, und etwa 36 Stunden nach Beendigung des Verkohlungsprocesses, wie oben angegeben, fein gekleint. Von dieser Kohle wog man in einem der erwähnten, vorher tarirten cylindrischen Gefässe von Eisenblech 100 Pfund ab, und liess das auf diese Weise nur zum Theil gefüllte Gefäss auf der Wiegeschale unbedeckt stehen. Auf der anderen Schale lag das Gewicht, so dass jede Gewichtszunahme auf einer Seite den Stand der Wage verändern und bemerklich machen musste. Das Thermometer war bis auf 8″ tief unter die Oberfläche der Kohle in die Mitte des Gefässes eingesenkt. Der Versuch wurde am 23sten

Trotz des möglichst luftdichten Verschlusses der Gefässe, wie es unter den Statt findenden Umständen bewerkstelligt werden konnte, musste doch Luft eingedrungen sein, welches die Gewichtsvermehrung zeigte, den beabsichtigten Versuch indessen nicht störte.

Bei der Gewichtsvermehrung war wahrscheinlich auch gleichzeitig eine Erwärmung vorgegangen, die aber, da die Deckel nicht geöffnet werden sollten, nicht beobachtet werden konnte. Nach Verlauf der hier angegebenen Zeit hatte die Kohle die Temperatur der Atmosphäre angenommen. Eine Entzündung war nicht vorgegangen, weil diess durch das Vorhandensein von Asche hätte bemerklich werden müssen, was aber nicht Statt fand, obgleich die Kohle 1,3 p. C. an Gewicht zugenommen hatte.

Die Kohle scheint sich demnach in Stücken von selbst nicht entzünden zu können, wenn gleich die Gewichtszunahme auf eine nicht geringe Gasverdichtung schliessen lässt.

XIV.

Kohle von 28 p. C. Ertrag und 41stündigem Alter, während welcher Zeit sie mit der Luft mehrmals in Berührung gekommen, wurde nach Verlauf dieser Zeit, in welcher sie völlig erkaltet war, fein gekleint, und am 7ten October 1833 in Quantitäten von 100, 40, 32, 22, 15, 13 und 5 Pfund, in verschieden grossen Gefässen (theils von Blech, theils von Holz) aufgestellt, die davon in verschiedenen Höhen angefüllt wurden.

Die Temperatur an dem Versuchstage war + 10° und sank während der Nacht auf 0° herab. Das Wetter war heiter.

Während der Dauer des Versuchs blieben sämmtliche Gefässe unbedeckt.

Entzündung beinahe 1 p. C. betrug, wozu, wenn man annimmt, dass nur trockne atmosphärische Luft aufgenommen wurde, 11,68 Cubikfuss gehören. Die Erwärmung ging anfangs, wie bei den früheren Versuchen, nur langsam, dann aber bis zur Entzündung viel schneller vor sich. Im Durchschnitt haben sich bis zu 33 Stunden für jede derselben 3,9° R. Zuwachs an Wärme und 0,9 Loth Zunahme an Gewicht ergeben, jedoch kommen, wie die Tafel der Ergebnisse zeigt, bedeutende Sprünge und Unregelmässigkeiten in den Fortschreitungen vor.

Oberhalb, am Boden und am Umfange des Gefässes blieb die Kohle, wie bei den früheren Versuchen, fortwährend in der anfänglich gehabten Temperatur.

XIII.

Die auf weiter oben angegebene Art bereitete Kohle wurde nach der Abkühlung im Apparate *ungekleint* in ganzen Stücken in die bekannten eisenblechenen Gefässe gethan und dann gewogen. Es waren im Ganzen 10 Gefässe zum Versuch bestimmt, deren jedes leer 78 Pfund wog. Die Fugen der Deckel wurden nach dem Füllen der Gefässe und vor dem Wiegen mit Leinewand verklebt.

Nach Verlauf von 4 Tagen, nämlich vom 26sten bis 30sten September 1833, zeigten sich beim abermaligen Wiegen die in der folgenden Tafel aufgezeichneten Gewichtsdifferenzen.

Gewicht der Kohle inclusive Gefäss.

No.	Beim Einwiegen.		Nach 4 Tagen		Also mehr	
	Pfund.	Loth.	Pfund.	Loth.	Pfund.	Loth.
1	136	4	136	30	—	26
2	135	28	136	30	1	2
3	135	—	135	24	—	24
4	136	2	136	26	—	24
5	135	—	135	22	—	22
6	139	14	140	4	—	22
7	134	14	135	4	—	22
8	134	12	134	28	—	16
9	133	—	133	24	—	24
10	136	8	137	4	—	28
	Im Durchschnitt				—	24

Trotz des möglichst luftdichten Verschlusses der Gefässe, wie es unter den Statt findenden Umständen bewerkstelligt werden konnte, musste doch Luft eingedrungen sein, welches die Gewichtsvermehrung zeigte, den beabsichtigten Versuch indessen nicht störte.

Bei der Gewichtsvermehrung war wahrscheinlich auch gleichzeitig eine Erwärmung vorgegangen, die aber, da die Deckel nicht geöffnet werden sollten, nicht beobachtet werden konnte. Nach Verlauf der hier angegebenen Zeit hatte die Kohle die Temperatur der Atmosphäre angenommen. Eine Entzündung war nicht vorgegangen, weil diess durch das Vorhandensein von Asche hätte bemerklich werden müssen, was aber nicht Statt fand, obgleich die Kohle 1,3 p. C. an Gewicht zugenommen hatte.

Die Kohle scheint sich demnach in Stücken von selbst nicht entzünden zu können, wenn gleich die Gewichtszunahme auf eine nicht geringe Gasverdichtung schliessen lässt.

XIV.

Kohle von 28 p. C. Ertrag und 41stündigem Alter, während welcher Zeit sie mit der Luft mehrmals in Berührung gekommen, wurde nach Verlauf dieser Zeit, in welcher sie völlig erkaltet war, fein gekleint, und am 7ten October 1833 in Quantitäten von 100, 40, 32, 22, 15, 13 und 5 Pfund, in verschieden grossen Gefässen (theils von Blech, theils von Holz) aufgestellt, die davon in verschiedenen Höhen angefüllt wurden.

Die Temperatur an dem Versuchstage war + 10° und sank während der Nacht auf 0° herab. Das Wetter war heiter.

Während der Dauer des Versuchs blieben sämmtliche Gefässe unbedeckt.

Ergebnisse.

Stunden nach dem Einschütten der Kohle in d. nebengenannten Gefässe.	100Pfd.	40 Pfd.	32 Pfd.	22Pfd.	15Pfd.	13Pfd.	5 Pfd.
	in einem eisernen cylindr. Gefäss	in einer hölzern. Tonne	in einem ovalen Blech-gefäss	in hölzernen Tonnen von			
	von 26″	von 20″	v. 13½ von 19″	14½″	13″	13½″	9″
	Durchmesser						
	Die oben angegebenen Gefässe waren durch die Kohle gefüllt auf eine Höhe von						
	20″	18″	18″	16″	14″	12″	10″
	Temperatur der Kohle nach Reaumur						
12	34	22	19	20	17	11	10
15	41	24	19	19	15	14	11
18	43	25	19	18	15	13	11
21	46	23	16	17	14	13	11
36	36	15	13	9	12	10	10
48	In sämmtlichen Gefässen hatte sich die Kohle bis auf die Temperatur der atmosphärischen Luft abgekühlt.						

Eine Selbstentzündung der Kohle wurde nicht erhalten; entweder hatte bei der Quantität von 100 Pfund die Kohle schon zu lange gestanden, ehe sie gekleint wurde, oder die Temperaturerniedrigung der Atmosphäre während der Nacht hatte die Fortschreitung der Erwärmung unterbrochen, denn der Unterschied der Quantitäten von 120 Pfund, wobei früher Selbstentzündungen erhalten worden waren, und von 100 Pfund, welche jetzt versucht wurden, schienen in der That zu unbedeutend, als dass man daraus hätte die geringe Selbsterwärmung erklären können. Man beschloss deswegen den Versuch mit einer weniger alten Kohle zu wiederholen.

XV. Es wurde ganz wie bei dem eben erwähnten Versuche verfahren, nur war die Kohle 18 Stunden nach Beendigung des Destillationsprocesses gekleint worden, woher es denn auch kam, dass, während das Thermometer am Tage 4 — 7° im Versuchslocal zeigte, die Kohle beim Abwiegen in demselben Raum 15° hatte.

Der Versuch fand am 18ten October 1833 Statt und lieferte nachstehende Ergebnisse:

Nach Stunden.	100 Pfd.	40 Pfd.	32 Pfd.	22 Pfd.	15 Pfd.	13 Pfd.	5 Pfd.
	Die Gefässe waren die beim vorhergehenden Versuch näher bezeichneten.						
	Temperatur nach Reaumur.						
12	67	27	23	20	13	16	12
15	73	25	21	19	12	16	11
18	196	24	21	19	10	15	10
21	Entzündung.	24	21	17	10	15	10
23		23	20	17	10	14	9
48		14	11	11	9	11	9
72		10	9	9	9	10	9

Die Ergebnisse der beiden letzten Versuche scheinen darzuthun, dass gekleinte Kohle in Quantitäten von 100 Pfd. sich entzünden könne, wenn sie nach 18stündiger Dauer der Abkühlung, von Beendigung des Verkohlungsprocesses bis zur Kleinung gerechnet, gepulvert wird, und dass kleinere Quantitäten sich im Verhältniss ihrer Grösse zwar erwärmen, aber nicht entzünden.

Allgemeine Betrachtungen.

Wenn man erwägt, dass die Beobachtungen bei vorstehend entwickelten Versuchen mit Sorgfalt und Genauigkeit gemacht waren, und das Verhalten des entzündlichen Stoffes unter den vorgekommenen Umständen durch die Ergebnisse hinreichend erläutert schien: so blieb es um so unerklärlicher, wie der erwähnte Vorfall vom 15ten März 1833, die Selbstentzündung von 32 Pfund 4 Tage alter Kohle, hatte vorkommen können, da doch im XIVten und XVten Versuch, in den Quantitäten unter 100 Pfund, der geringen Selbsterwärmung wegen keine Entzündung möglich schien. Wenn man nicht die geringe Abweichung von der gewöhnlichen Art der Aufbewahrung, oder ein eigenthümliches Lagerungsverhältniss der Kohlentheilchen, vielleicht durch zufälliges Rütteln erzeugt, als Grund der Erscheinung gelten lassen will: so bleibt nur übrig, ihn in ei-

nem, dem Vorgange besonders zusagenden Zustand der Atmosphäre zu suchen.

Da schon früher an warmen, gewitterschwülen Tagen ungewöhnliche Erwärmungen der Kohle waren wahrgenommen worden, so lag es sehr nahe, auf elektrische Einwirkungen bei der Entzündung zu schliessen. Die Aufstellung und Beobachtung eines Goldblatt-Elektrometers im Versuchslocale liess aber keine Spur freier Elektricität während der Erwärmung und Entzündung der Kohle wahrnehmen, woraus denn wohl unbezweifelt hervorgehen möchte, dass Einwirkungen dieser Art, wenn sie wirklich zuweilen Statt finden, wenigstens keine Hauptbedingung der Selbstentzündung sind.

Der Oberst Aubert giebt an, dass von zwei ganz gleichartig und gleichzeitig behandelten Kohlenmengen, in zwei gleichen Gefässen neben einander gestellt, die eine sich entzündet habe, die andere nicht. Etwas Aehnliches ging in II der hier in Rede stehenden Versuche vor, wo bei zwei identischen Kohlenmassen nur der Unterschied Statt fand, dass in dem einen Gefäss das Thermometer in der Kohle fortwährend stehen blieb, in dem andern aber zeitweise eingesenkt und herausgenommen wurde, was später versucht, keinen verschiedenen Einfluss auf die Selbstentzündung hatte. Hier blieb nur übrig, auf eine schon erwähnte mögliche Verschiedenheit im Lagerungsverhältniss der Kohlentheilchen zu schliessen.

Aus den Hadfield'schen Versuchen geht im Allgemeinen hervor, dass ältere oder frisch bereitete gepulverte Kohle in Quantitäten von 120 Pfund sich nicht entzünde, dass dagegen Mengen von 1000 bis 6000 Pfund auf einen Haufen geschüttet, selbst dann sich entzünden, wenn sie vor dem Pulvern 10 — 12 Tage an freier Luft gelegen haben. Das an derselben Stelle erwähnte Ergebniss, dass 120 Pfund Kohle eine für die Selbstentzündung unzureichende Quantität sei, kann nach den hier und anderwärts gemachten Erfahrungen nur aus einer verschiedenen Productionsweise der Kohle, oder aus zu geringer Lagerungshöhe derselben erklärt werden, worüber in jenen Versuchen, wie sie in dem Erdmann'schen Journal für technische und ökonomische Chemie 1833 No. 8 mitgetheilt sind, nichts gesagt ist.

Eine andere, in den Hadfield'schen Versuchen angege-

bene interessante Thatsache ist, dass 3 Tage alte Kohle, in Stücken in einem Wagen 16 englische Meilen weit gefahren, über Nacht sich entzündet habe. Der Berichterstatter vermuthet, es habe sich Kohlenpulver beim Fahren gebildet, von welchem die Entzündung ausgegangen sei, was einige Wahrscheinlichkeit für sich hat und darauf hindeutet, dass die Entzündung in grösseren Stücken nicht Statt finden könne, was auch die Berliner Versuche scheinen festgestellt zu haben.

Diese Beispiele von Selbstentzündungen begründen, was auf den ersten Blattseiten dieses Aufsatzes gesagt worden ist, dass nämlich die Erscheinung durch sehr verschiedene Umstände bedingt werden kann, und fast immer eine Folge der Zusammenwirkung mehrerer derselben ist, dass es aber schwierig bleibt, aus dem gemeinsam erzeugten Resultat den Einfluss jedes einzelnen Elements zu ermitteln. Hieraus wird erklärlich, wie bis jetzt noch als unentschieden angesehen werden muss, ob den verschiedenen Zuständen der Atmosphäre, in Bezug auf Luftdruck, atmosphärische Wärme, Gehalt an Wassergas und Elektricität ein Einfluss auf die Erscheinung eingeräumt werden darf. Nach den gewonnenen Ergebnissen kann ihnen wenigstens keine, die Erscheinung absolut bedingende Wirkung beigemessen werden, sondern diese muss mehr in dem verschiedenen Grade der Einsaugungs- und Verdichtungsfähigkeit der, ihrer Art und ihren Maassverhältnissen nach unveränderlichen Bestandtheile der atmosphärischen Luft, so wie in der Art und Weise gesucht werden, wie die frei gewordene Wärme in der pyrophorischen Substanz beisammen erhalten wird.

II.

Wirkung der Kohle auf Metallsalze.

Ueber diesen interessanten Gegenstand, welcher auch durch die neuesten Versuche von Graham noch lange nicht vollständig erschöpft worden ist, hat Herr Carl Stickel einige schätzbare Untersuchungen angestellt, und die Resultate in einer kleinen Schrift: „Pharmaceutisch-chemische Untersuchun-

gen und Darstellungsmethoden u. s. w. Leipzig bei Wuttig," mitgetheilt. Wir lassen das Wichtigste derselben hier im Auszuge folgen.

Der Verfasser nahm bei seinen Versuchen, die sich sowohl auf die Wirkung der Holzkohle als der Thierkohle beziehen, jedes Mal auf das genannte Gewicht des Metallsalzes 20 Gran Kohle im gereinigten Zustande.

1) Zehn Tropfen *Chlorgoldlösung* mit einer Unze destillirten Wassers verdünnt, in 2 Theile getheilt und mit Holz- und Thierkohle 24 Stunden lang digerirt, gaben ein Filtrat, in welchem sich keine Spur von Gold nachweisen liess.

2) Zehn Tropfen *salpetersaure Silberoxydlösung*, auf gleiche Weise behandelt, ergaben, dass Holzkohle alles Silber absorbirt hatte, von Thierkohle aber die doppelte Menge erforderlich war.

3) Zehn Tropfen flüssiges *basisch essigsaures Bleioxyd* wurden durch Holzkohle selbst nach vierfacher Digestion nur theilweise aus der Flüssigkeit entfernt, durch Thierkohle schon nach der ersten Digestion. Gänzliche Unwirksamkeit der Holzkohle, die C. M. van Dyk behauptet, findet also nicht Statt.

4) Fünf Gran *schwefelsaures Kupferoxyd*, in destillirtem Wasser gelöst, und wie vorige behandelt, ergaben, dass Holzkohle ganz unwirksam war; zweimalige Digestion mit Thierkohle hingegen entzog der Lösung alles Kupfer. Es weicht dieser Versuch sehr von dem Grahams ab, der gänzliche Unwirksamkeit der Thierkohle auf Kupfer behauptet.

5) Zehn Gran *Brechweinstein*, mit beiderlei Kohlen mehrfach digerirt, liessen beim Einwirken von Schwefelwasserstoffgas, besonders auf die mit Thierkohle behandelte Flüssigkeit, Verminderung des Antimongehalts wahrnehmen, doch war die Wirkung der Kohle hierbei nicht sehr evident.

6) Fünf Gran reines *Zinkoxyd*, in Ammoniak gelöst, wird durch Holz- und Thierkohle entfernt.

7) Zehn Gran *Quecksilberchlorid* erfordern zur Entfernung einmalige Digestion mit Holzkohle, dreimalige mit Thierkohle.

8) *Basisch salpetersaures Wismuthoxyd*, in Salpetersäure gelöst, wird weder durch Holz- noch durch Thierkohle entfernt.

8*

9) *Kobaltnickel*, in Salpetersäure gelöst, verhält sich ebenso.

10) *Arseniksaures Kali* wird weder durch Holz- noch durch Thierkohle entfernt.

11) Zehn Tropfen *Chlorplatinlösung* wurden durch Holz- und Thierkohle schon nach der ersten Digestion absorbirt.

12) *Cyanquecksilber* wurde durch keine Kohlenart verändert.

Wenn nun schon diese Wirkungen der Holz- und Thierkohle auf genannte Körper Gelegenheit genug darbieten, um daraus manchen Vortheil zu ziehen, so ist doch für praktische Chemie und Pharmacie von ganz vorzüglicher Wichtigkeit, diejenige Eigenschaft der Kohle, *aus sehr vielen Eisen enthaltenden Lösungen das Eisen zu entfernen, ohne dabei verändernd auf die andern Bestandtheile der Verbindung einzuwirken.*

Die Wichtigkeit dieses Verhaltens giebt sich nur zu oft zu erkennen, wenn man mit dem, so viele Präparate verunreinigenden Eisen zo kämpfen hat. Unter anderem fühlt man dieses lebhaft, wenn aus der im Döbereiner'schen Platinfeuerzeuge vorhandenen Flüssigkeit, eisenfreies schwefelsaures Zinkoxyd genommen werden soll. Die von Walk *) hierfür empfohlene Methode mit Gallus ist zu kostspielig und Chlorgas dann nicht anwendbar, wenn das schwefelsaure Zinkoxyd zu Zinkblumen verwendet werden soll. Während ich mich nun bemühte, genannte Lösung eisenfrei zu erhalten, kam mir jene Bemerkung Petri's **) bei, dass ein durch Zufall mit Eisenvitriol verunreinigtes, Honig enthaltendes Infusum florum Rosarum, mit ausgeglühter Holzkohle behandelt, ungeachtet seiner schwarzen Farbe und seines styptischen Geschmacks, nicht nur alle Farbe, sondern auch allen Eisengehalt verloren habe. Auch hat Geiger ***) als Gesetz aufzustellen gesucht, dass Thierkohle solche Metallsalze in ihrer wässerigen Lösung durch Digestion zersetze, welche mit Cyan oder Cyanwasserstoffsäure unlösliche Verbindungen ausschieden, wie Blei, Kupfer, Eisen, während diejeni-

*) Annal. der Pharm. IV. S. 84.

**) Pharmac. Centralblatt 1835. S. 172.

***) Handbuch der Pharmacie. I. 314.

gen, welche lösliche Cyanverbindungen bilden, wie Quecksilber, nicht ausgeschieden würden. Dieses bestätigte sich auch mir, wie aus dem oben bei 12) erwähnten Versuche hervorgeht.

Um nun bestimmtere Einsicht in das Verhalten der Kohle zum Eisen zu erlangen, stellte ich mit meist pharmaceutischen Präparaten folgende Versuche, nach oben beschriebenem Verfahren an, d. h. mit Holz- und Thierkohle nach der angegebenen Qualität.

1) Zwei Pfund mit sehr vielem Eisen verunreinigtes *schwefelsaures Zinkoxyd* mit ¼ Pfund Holzkohle bis zum Sieden erhitzt, gab ein Filtrat, in welchem kaum noch Spuren von Eisen aufzufinden waren. Die auf dem Filtrum zurückgebliebene, gut ausgewaschene Kohle mit Salzsäure digerirt, enthielt auf das reichlichste Eisen. — Thierkohle zeigte sich hierbei eben so wirksam.

2) Zehn Gran *schwefelsaures Eisenoxydul* in einer Unze destillirtem Wasser gelöst geben den schlagendsten Beweis für die mächtige Eisen absorbirende Kraft beider Kohlenarten, vorzüglich aber für die der Thierkohle; dreimalige Digestion hiermit giebt ein wasserhelles, gänzlich eisenfreies Filtrat; dasselbe wird nach fünfmaliger Digestion mit Holzkohle erreicht.

3) Eine Quente eisenhaltiges *schwefelsaures Kupferoxyd*, mit gleichem Gewicht Holzkohle digerirt, gab, weil diese weniger als Thierkohle auf Kupfersalze einwirkt, ein zwar weniger, aber doch noch geringe Antheile Eisen enthaltendes Filtrat.

4) Zwanzig Tropfen einer *salpetersauren Silberoxydlösung*, absichtlich mit Eisen verunreinigt, und mit, auf Silbersalze weniger einwirkender Thierkohle digerirt, verlor wohl alles Eisen, allein mit diesem zugleich auch Silber. Die Befreiung dieses Präparats von Eisen ist demnach wohl möglich, aber nicht vortheilhaft.

5) Ein Viertelpfund einer sehr eisenhaltigen Mutterlauge des *Brechweinsteins*, vier Mal mit 1 Loth Holzkohle digerirt, liess mittelst Cyaneisenkalium's schon kein Eisen mehr erkennen, und nur die empfindlichere Gallustinctur zeigte noch Spuren davon an. Thierkohle verhielt sich ebenso.

6) Zu 6 Loth der Mutterlauge von *Chlorbaryum* wurde eine Quente Eisenchlorürlösung gemischt, und das Gemisch mit 2 Loth Holzkohle digerirt. Es war überraschend, in dem Fil-

trat keine Spur mehr von Eisen finden zu können. Thierkohle brachte gleichen Erfolg hervor.

7) Aus absichtlich mit Eisen verunreinigter *salpetersaurer Wismuthlösung* wurde das Eisen weder durch Holz- noch durch Thierkohle gänzlich entfernt.

8) Auf eine viel Eisen und freie Salzsäure enthaltende *Kobaltnickellösung* vermochten beiderlei Kohlen ihre eisenentziehende Kraft nicht auszuüben.

9) *Rohe Salzsäure*,

10) *Unreine Weinsteinsäure*,

11) *Alaun*, sämmtlich eisenhaltig, wurden durch Holzkohle gar nicht, durch Thierkohle kaum merklich von ihrem Eisengehalte befreit. Aus den vier letzten Versuchen geht hervor, dass da, wo Säure vorherrscht, Kohle meist unwirksam ist.

12) Zwei Quenten reines *schwefelsaures Natron*, mit schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, wurde durch Thierkohle gänzlich, durch Holzkohle weniger eisenrein.

13) *Neutrales weinsteinsaures Kali* und

14) *Chlornatrium* wurden ebenfalls durch Thierkohle eher, als durch Holzkohle, von ihrem Eisengehalte befreit.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Kohle die besondere Eigenschaft besitzt, gewisse Metallsalze aus ihren Lösungen *gänzlich und vorzüglich leicht*, wie die des Eisens, Goldes, Platins, andere *gar nicht* oder *schwierig*, wie Cyanquecksilber, Brechweinstein, auszuscheiden; es zeigt sich aber auch, dass ein wichtiger Unterschied zwischen der Wirkung der *Holzkohle* und der der *Thierkohle* Statt findet, in so fern erstere z. B. auf Quecksilberchlorid bedeutenden, auf schwefelsaures Kupferoxyd gar keinen Einfluss ausübt, letztere Kohlenart hingegen auf Quecksilberchlorid wenig, auf schwefelsaures Kupferoxyd kräftig einwirkt. Es folgt ferner, dass auch die *Verbindung* zu berücksichtigen ist, in welcher das Metall auftritt, dass z. B. Chlor und Cyan, beide Salzbilder, mit Quecksilber vereint, ein sehr verschiedenes Verhalten gegen die Kohle darbieten.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber Fluor,*

von

G. I. Knox und Thomas Knox.

(Aus the London and Edinburgh philos. Magaz. and Journ. of Science, third series. Aug. 1836. No. 52. S. 107.)

So weit das Dasein einer bisher noch nicht in isolirtem Zustande dargestellten Substanz bestimmt werden konnte, sind Davy's und Berzelius's Versuche und Schlüsse hinlänglich entscheidend. Es blieb blos noch übrig, ein Gefäss aufzufinden auf das dieser mit so kräftigen Verwandtschaften begabte Grundstoff keine Wirkung äussern konnte.

Da Fluor keine Verwandtschaft zu den negativen Grundstoffen, dem Sauerstoffe, Chlor, Jod und Brom, noch auch zu dem Kohlen- und Stickstoffe zeigt, so schien es, das Gefäss, welches dasselbe enthalten sollte, müsse aus einer festen Zusammensetzung aus diesen Substanzen bestehn. Da aber solche Gefässe eine hohe Temperatur nicht vertragen würden, so erwogen wir, dass, obgleich sie passend sein möchten, das schon erhaltene Gas aufzubewahren, sie doch nicht zu seiner Erzeugung tauglich sein würden. Es war daher nothwendig, eine bereits mit dem Grundstoffe gesättigte Substanz anzuwenden; und es schien daher Flussspath, wegen seiner Eigenschaft, eine hohe Temperatur zu vertragen und weil sich daraus leicht Gefässe machen lassen, am besten geeignet zu sein. Das angemessenste Verfahren, das Gas zu erhalten, schien zu sein, wenn man trockenes Chlor auf Quecksilberfluorid wirken liess, wodurch, wenn man sich von der Abwesenheit von Feuchtig-

keit in Gewissheit setzen und Quecksilberchlorid erhalten könnte, Fluor frei geworden sein müsste, und seine Anwesenheit durch dazu geeignete Proben erkannt werden würde.

Es wurde trocknes Quecksilberfluorid in das flussspathene Gefäss gebracht und erhitzt, bis eine durch Abdampfung von Schwefelkohlenstoff abgekühlte Glasplatte keine Spur von Feuchtigkeit in dem Gefässe zeigte. Darauf wurde das Chlor durch eine mit geschmolzenem Calciumchlorid angefüllte Röhre hindurchgelassen. Die Röhre war in einen Winkel gekrümmt, und ihr Ende dünn ausgezogen, so dass sie in das Gefäss hineinging, dessen Oeffnung, wenn es mit dem Gas angefüllt war, vermittelst einer darauf befestigten Flussspathplatte verschlossen war.

Nachdem es einige Zeit der Hitze einer Spirituslampe ausgesetzt worden war, zeigte es nach Entfernung des Flussspathdeckels und nach schleuniger Ersetzung desselben durch eine von Kieselerde sogleich kräftige Wirkung. Die innere Seite des Gefässes fand sich bei angestellter Untersuchung mit Krystallen von doppeltem Quecksilberchlorid bedeckt. Beide Resultate beweisen die Anwesenheit entweder von Fluor, oder von Hydrofluorsäure.

Um diess zu entscheiden, wiederholten wir den Versuch und kühlten den Deckel des Gefässes ab, um die etwa vorhandene Hydrofluorsäure zu verdichten; es zeigte sich aber keine. Hieraus schlossen wir, dass Fluor, und nicht Hydrofluorsäure in dem Gefässe anwesend gewesen sei; was auch noch weiter durch die Abwesenheit von Dämpfen nach vorhergegangener Abtrocknung des Gefässes und seines Inhaltes bestätigt wurde.

Wurde über die Oeffnung des Gefässes ein klarer Flussspathkrystall umgekehrt gelegt, in dessen Mittelpuncte sich ein kleines Loch befand, in das ein flussspathener Stöpsel genau passte; so füllte sich die Röhre, wenn der Stöpsel in das Gefäss hineinfiel, mit einem gelblich-grünen Gase an, dessen Farbe durch Hitze dunkel wurde und nach erfolgter Abkühlung verschwand. Wurde das Gefäss unten wieder erhitzt, so stieg das Gas wieder in den oben befindlichen Krystall. Als man den Krystall, während er heiss war, auf eine feuchte Glasplatte legte, so zersprang er; was uns hinderte, zu bestimmen, ob das gefärbte Gas doppeltes Quecksilberchlorid unter Hitze und Druck, Hydrofluorsäure oder Fluor sei.

Nach Anschaffung grösserer Gefässe mit Recipienten, in welche Stöpsel eingerieben waren, nahmen wir die im Anfange Aprils angestellten Versuche wieder vor.

Erster Versuch. Wir erhitzten Bleifluorid mit Sauerstoff, und nachher mit trocknem Chlor, ohne dass Wirkung auf das Fluor erfolgte. Als der Recipient-Stöpsel mit Blattgold zusammengebracht wurde, so bildete sich Goldchlorid.

Zweiter Versuch. Wurde hydrofluorsaures Ammoniak auf ähnliche Weise mit Chlor behandelt, so fand eine starke Wirkung auf Glas und Bildung von Goldchlorid, wie zuvor, Statt.

Dritter Versuch. Behandelten wie Quecksilberfluorid mit Chlor (wie wir es bei unseren früheren Versuchen gethan hatten), so erhielten wir Krystalle von doppeltem Quecksilberchlorid in dem Gefässe. Wurde der Recipient über Blattgold gelassen, so fand, nach einer beträchtlichen Zeit, Wirkung auf dasselbe Statt, wodurch eine bräunlich-gelbe Farbe erschien. Wir legten das Product auf ein Stückchen Glas, und nach Hinzusetzen einiger Tropfen Schwefelsäure und nach Abdampfung bis zur Trockne fand eine sehr starke Wirkung auf das Glas Statt, da, wo das Gold gewesen war; woraus hervorging, dass es Goldfluorid war, und dass, da Hydrofluorsäure nicht auf Gold wirkt, Fluor in dem Recipienten vorhanden gewesen sein müsse. Ausserdem wurde diess noch dadurch bestätigt, dass kein Wasserstoff in der Röhre vorhanden war, was der Fall gewesen sein würde, wäre von dem Golde Hydrofluorsäure zersetzt worden. Aus diesen Versuchen ziehen wir den Schluss, dass Fluor in den Recipienten gegenwärtig war. Ob aber nicht eine kleine Spur von Hydrofluorsäure (von der die Wirkung auf Glas herrührte) mit demselben gegenwärtig gewesen sein mag, darüber haben wir noch keine bestimmte Meinung gefasst. Wir hoffen bei künftiger Gelegenheit im Stande zu sein, in Absicht auf die Eigenschaften des Gases genauere Angaben mitzutheilen, sind aber der Meinung, dass vorliegende Resultate wichtig genug sind, um die Mittheilung derselben zu rechtfertigen.

---

2) *Entomologisch-chemische Untersuchung der Sonnenkäferchen, Johanniswürmchen, Coccionella septem punctata L.,*

von

E. G. Hornung und Dr. L. F. Bley.

1) *Entomologischer Theil.*

Das sogenannte Johanniswürmchen gehört mit zu den gemeinsten Käfern und findet sich vom Frühjahr bis zum Herbst auf dem Grase, Blumen und Gebüsch allenthalben, besonders aber im Spätsommer und Herbst oft in grosser Menge auf den Doldenpflanzen der Wiesen; einzeln bemerkt man es auch im Winter und ersten Frühjahr unter Steinen und Mose. Dieser Käfer hat eine fast halbkugelige Gestalt und gehört zu den grösseren bei uns einheimischen Arten dieser Gattung. Der Kopf ist klein und abwärts gerichtet, um den Mund zuweilen lang behaart, punctirt und matt glänzend; immer neben den Augen stehet auf jeder Seite der Stirn ein unregelmässiger weisslicher Punct, Augen und Mundtheile sind schwarz, die Fühler fuchsbraun, nur an der Spitze etwas dunkler. Das Halsschild ist breit, gewölbt, abwärts gerichtet, schwarz, fein punctirt und glänzend, vorn ausgerundet mit stumpfen abwärts gebogenen Vorderecken, in denen ein grosser unregelmässiger weisslicher Fleck befindlich ist, die Seitenwände fanft gerundet, etwas aufgeworfen. Hinten ist das Halsschild ein wenig erweitert. Das Schildchen ist schwarz dreieckig. Die Deckschilde sind stark gewölbt, fein punctirt glänzend, schmuzig ziegelroth, vorn mit einer wenig hervortretenden Schulterbeule, in der Mitte am breitesten, noch hinten sich allmählig verschmälernd, sanft zugerundet. Von den sieben schwarzen Puncten steht ein gemeinschaftlicher, vorn am Halsschilde auf der Nath, dieser ist gewöhnlich der grösste, die übrigen stehen zu drei auf jeder Flügeldecke und bilden ein Dreieck, dessen Spitze gegen die Nath, die breite Basis aber gegen den Aussenrand gerichtet ist; die Puncte sind übrigens in der Grösse sehr veränderlich. Neben dem Schildchen befindet sich auf jeder Flügeldecke noch ein dreieckiger weisslicher Fleck, welcher den Raum zwischen den gemeinschaftlichen schwarzen Fleck, dem Schildchen und dem Brustschilde einnimmt. Die Unterseite des

Käfers ist schwarzglänzend punctirt und an der Brust beiderseits ein weisslicher Fleck am Aussenrande; die Füsse sind ebenfalls schwarz und weiss behaart. So gemein dieser Käfer ist, findet man doch nur selten Varietäten in Bezug auf die Zahl der Puncte.

2) Chemischer Theil.

Leider war das Vorkommen dieser Käfer in diesem Jahre (1835) nicht so reichlich, als dass sich hätten ansehnliche Mengen derselben zur Untersuchung verwenden lassen. Diese Käfer haben ein sehr geringes Gewicht und die verwendete Menge, ungefähr 500 Gramme, möchten leicht einige 100 Stück betragen. Sie wurden demjenigen von uns, welcher die chemische Analyse unternahm, mit Weingeist übergossen, zugesandt.

Auch bei diesem Käfer wurden möglichst die in ihrem äussern Ansehen gleichartigen Theile für sich der chemischen Untersuchung unterworfen und deshalb

a) die Köpfe und Beine,

b) die Flügeldecken und Flügelpuncte,

c) die Eingeweide ued Bauchdecken zusammen behandelt, weil letztere sich nicht trennen liessen. Zuerst liess man

Behandlung mit Schwefeläther

eintreten.

a) Der Köpfe und Beine.

Obschon wir den Aether längere Zeit auf die gedachten Theile einwirken liessen, so blieb doch der Aether fast ganz farblos und hinterliess nach dem Abdunsten einen gelblich gefärbten Rückstand von phyllochlorähnlichem Geruch und Geschmack, dessen weitere Eigenschaften wegen Mangel an Substanz nicht zu bestimmen waren.

b) Der Flügeldecken und Flügelhäute.

Man erhielt eine gelblich gefärbte Tinctur, die nach dem freiwilligen Abdunsten a) ein dunkel citrongelbes Oel von mildem Geschmack gab, und b) ein dem Chromoxyd an Farbe ähnliches rothgelbes Oel, deren Eigenschaften unten näher beschrieben sind.

c. Der Eingeweide.

Diese gaben ebenfalls zwei verschiedene Oele, worüber unten das Weitere angeführt ist.

Behandlung mit Alkohol:

a) der Köpfe und Beine.

Es wurde ein gelber Auszug erhalten, welcher nach dem Abdunsten eine dunkel gelbbräunliche Masse von glänzender Oberfläche hinterliess, welche sich wie Osmazom verhielt.

b) der Flügel und Flügelhäute,

welche nur denselben Stoff lieferten,

c) der Eingeweide,

aus welchen man ebenfalls nur Osmazom erhielt.

Ausziehung mit destillirtem Wasser.

Bei der Behandlung mit kaltem destillirtem Wasser wurden von den gedachten Theilen überall nur Spuren von Eiweiss erhalten.

Bei der Einwirkung des kochenden Wassers wurde a), von den Köpfen und Beinen, so wie b), von den Flügeln Spuren von Osmazom und c), von den Eingeweiden nur dieselbe Substanz, wiewohl in reichlicherer Menge, erhalten.

Behandlung mit Essigsäure.

Diese wurde im sehr verdünnten Zustande angewendet.

Aus den Köpfen und Beinen

erhielt man eine kleine Menge eines gelbbraunen Stoffes, welcher durch Ausziehen mit Wasser und später mit Alkohol in ein gelbbraunes Harz und in Osmazom zerlegt wurde.

Auf die Flügel, so wie die Eingeweide zeigte die verdünnte Essigsäure keine lösende Wirkung, weshalb nur eine

Ausziehung mit Aetzammoniak,

a) der Köpfe und Beine,

versucht wurde.

Diese gab ein braunes Extract, welche durch Wasser in ein braunes Harz und wenig Osmazom zerlegt wurde, es

blieb eine braune Substanz B zurück, deren unten näher gedacht worden ist.

b) Der Flügel.

Man erhielt dieselben Stoffe, jedoch mehr Osmazom als Harz.

c) Eingeweide

geben ebenfalls beide Substanzen, deren Menge jedoch überall so gering war, dass man an eine weitere Prüfung nicht denken konnte. Die Eingeweide waren jetz bis auf eine geringe Spur thierischer Faser consumirt.

Behandlung mit Aetzkali.

a) Der Köpfe und Beine.

Man erhielt durch Präcipitation des alkalischen Auszugs mit Schwefel nur einen Stoff, welcher als thierischer Faulstoff anzusehen und welcher unter C näher betrachtet werden soll.

b) Der Flügel.

Auch hier wurde auf dieselbe Weise ein thierischer Faulstoff erhalten, dessen unter D weiter gedacht ist.

Einäscherung.

a) Der Köpfe und Beine.

10,0 Theile gaben 1,25 Asche, welche aus phosphorsaurem Kalk, einer Spur Eisen und Kieselerde bestand.

b) Der Elügel.

10 Theile gaben 1,115 Asche, welche dieselben Bestandtheile zeigt.

Prüfung auf ätherisches Oel.

Diejenige alkoholische Flüssigkeit, mit welcher die Käfer übergossen waren und welche den Geruch derselben angenommen hatte, ward einer Destillation unterworfen; die zuerst übergehende stärker riechende Flüssigkeit ward abgesondert mit vielem Wasser vermischt, diesem Kochsalz zugesetzt, sodann mit Aether geschüttelt und die ätherische Flüssigkeit an der Luft wohl bedeckt hingestellt. Nach Abdunstung des Aethers war eine kleine Menge eines ziemlich consistenten ätherischen Oels zurückgeblieben von schmuzig weisser Farbe, welches den Ge-

ruch der Käfer besass und in einer Schale der Einwirkung der sehr warmen Luft ausgesetzt sich gänzlich verflüchtigte, mit Zurücklassung einer grauen häutigen Substanz, wie eine solche sich öfters bei den ätherischen Oelen der Vegetabilien findet, z. B. bei dem Pfeffermünzöl, welche dem Eiweissstoff sich nähert, wie früher einer von uns in Tromsdorff's neuem Journal der Pharmacie nachgewiesen hat.

Prüfung auf Säuren.

Die von der Destillation rückständig gebliebene Flüssigkeit ward nach Absonderung der ersten Partieen noch weiter destillirt, wobei eine saure Flüssigkeit erhalten wurde, die als Ameisensäure erkannt wurde.

Prüfung auf einen betäubenden Stoff.

Ein Landarzt erzählte uns, dass, als er einem jungen Hunde eine Drachme einer geistigen Tinctur dieser Käfer gegeben habe, derselbe wie berauscht erschienen und schläfrig geworden sei.

Bekanntlich sollen auch die zerquetschten Käfer das Zahnweh hohler Zähne lindern, weshalb der gemeine Mann die Meinung hat, dass diese Käfer Opium enthielten, welche Meinung sogar von einigen Aerzten getheilt wurde. So wollte L. Vogel Opium darin gefunden haben*) und diese Entdeckung glaubten Claussinger und Sauter bestätigen zu können **).

Eine solche Annahme möchte jedoch durch nichts gerechtfertigt erscheinen; wir sind vielmehr der Meinung, dass die gedachten Wirkungen von dem Gehalte an ätherischem Oele, wie an Ameisensäure, herrühren mögen. Indess war es doch unser Wunsch, durch directe Versuche die An- und Abwesenheit eines eigenthümlichen betäubenden Stoffes nachzuweisen, zu welchen wir aber einer ansehnlichen Menge der Käfer bedurften. Leider waren die beiden letzten Sommer 1835 und 1836 dem Käferfange so ungünstig, dass wir die nöthige Quantität zu jenen Versuchen nicht erlangen konnten und uns daher vorbehalten, diese Versuche später anzustellen und, wenn sie bemerkenswerthe Resultate liefern, nachträglich bekannt zu machen.

*) L. Vogel in seinem Almanach des Scherzes und Ernstes für Aerzte. Erfurt 1801.

**) Claussinger und Sauter in Hufeland's Journ. LIV. 2.

Resultate der Analyse.

Es hatten sich durch die vorstehende Untersuchung folgende Bestantheile ergeben:

1) Phyllochlor ähnliches gelbes Harz
2) Dunkelcitronengelbes fettes Oel
3) Chromoxydfarbiges rothgelbes fettes Oel
4) Weissgelbes mildes fettes Oel
5) Gummiguttgelbes fettes Oel
6) Osmazom
7) Eiweissstoff
8) Gelbbraunes Harz
9) Brauner Farbstoff
10) Gelbbrauner Farbstoff
11) Aetherisches Oel
12) Ameisensäure
13) Thierischer Faserstoff
14) Wasser.

Nähere Betrachtung der einzelnen Bestandtheile.

A) Citrongelbes Oel.

Geschmack mild, Geruch Phyllochlor ähnlich, auflöslich in Alkohol, Schwefelalkohol, ätherischen Oelen, Aetzkali und Aetzammoniak.

B) Rothgelbes Oel

besass einen milden fettigen Geschmack in Alkohol unlöslich, in Schwefelalkohol löslich, wobei die Farbe hellcarminroth erschien, in ätherischen Oelen löslich, mit fetten sich mischend, in Aetzkali, wie Aetzammoniak löslich. Concentrirte Schwefelsäure verwandelte die Farbe in eine schmuzig grünbraune. Dieses Oel besass eine fast salbenähnliche Consistenz und den Käfergeruch.

C) Weissgelbes Oel

wurde in sehr kleiner Menge erhalten, daher ausser der Farbe und dem milden Geschmack, der Geruchlosigkeit, der Löslichkeit in Aether und Alkohol nichts weiter versucht werden konnte.

D) Gummiguttgelbes Oel,

sich den rothgelben Oelen nähernd, jedoch von hellerer Farbe, bitterem phyllochlorähnlichem Geschmack. In Alkohol unlöslich, in Schwefelalkohol mit rothgelber Farbe löslich, in Aetzkali, wie Aetzammoniak, löslich.

E) Osmazom

von gelbbrauner Farbe, mildem salzigem fleischbrüheähnlichem Geschmack beim Erwärmen bratenähnlichen Geruch ausgebend, in Wasser und wässerigem Alkohol löslich, mit Gallustinctur aus diesen Lösungen niedergeschlagen.

F) Gelbbraunes Harz

von glänzendem Ansehn, im Aether löslich, in der Flamme schmelzend.

G) Brauner Farbstoff

ohne Geruch und Geschmack, von glänzendem Ansehn. In der Flamme verbrennend, unter ammoniakalischem Geruch eine grüne Asche gebend, welche weder Metalltheile, noch Kalk und Talkerde enthielt wohl aber etwas Kieselerde. In Salpetersäure löslich, beim Zusatz von Wasser nicht verändert, durch Ammoniak unverändert abgeschieden.

H) Gelbbrauner Farbstoff

der Flügel und Flügelhäute, dessen Menge jedoch so gering war, dass sie von dem Filter nicht getrennt werden konnte.

I) Aetherisches Oel.

Das aus dem geistigen Auszug des ganzen Käfers durch Vermischung mit Kochsalz und Wasser, Destillation, Schütteln des Destillats mit Aether und freiwilliges Abdampfen des Aethers erhaltene ätheriche Oel besass eine etwas dickliche Consistenz, weisse Farbe und wurde durch Sonnenhitze verflüchtigt unter Zurücklassung eines eiweissstoffähnlichen Häutchens.

K) Ameisensäure

farblos, von stechenden Geruch, saurem Geschmack, Quecksilbersalze beim Erwärmen zersetzend.

L) Wasser.

Der Gehalt von diesem Stoff ergab sich theils durch den ansehnlichen Verlust beim Trocknen einzelner Theile in der Wärme, theils durch trockne Destillation, wobei zuerst Wassertröpfchen erhalten wurden.

Agricultur-Chemie.

I.

Fortgesetzte Mittheilung chemisch-agronomischer Erfahrungen,

von

W. A. Lampadius.

Schlussbemerkungen über die Anwendung des gebrannten Thones und des Ziegelmehles als Düngmittel.

Seitdem Alexander Beatson in seiner Schrift: *Neues* *ckerbausystem ohne Mist, Kalk und Brache* (a d. Engl. über-zt von Haumann 1828) den gebrannten Thon als ein Düng-ttel, welches für einen Theil der durch den Landwirth er-agten Pflanzen alle übrige Düngung entbehrlich machen sollte, pfahl, sind bekanntlich in Deutschland mehrere Versuche im einen und im Grossen zur Prüfung dieses Gegenstandes in aktischer und theoretischer Hinsicht angestellt worden. Dass ch ich mich der Untersuchung der Wirkung dieses minerali-hen Düngmittels unterzogen habe, ist den Lesern dieses urnals nicht unbekannt. Man sehe dieserhalb nach: Erd-ann's Journ. f. tech. u. ök. Chemie B. 5. S. 33., B. 6. S. 355., 8. S. 393., B. 13. S. 231., B. 15. S. 296 und 446., B. 18. 250., und Erdmann und Schweigger-Seidel's Journ. praktische Chemie B. 1. S. 356., so wie B. 5. S. 445.

Als Fortsetzung dieser Mittheilungen füge ich noch die rfahrungen des Sommers 1836 hinzu, dass des im Frühling 335 halb mit Ziegelmehl und halb mit Mist gedüngte Acker ı. B. 5. S. 446. dieses Journ.), welcher mit Kartoffeln bestellt inen guten Ertrag gegeben hatte, Anfang Octobers 1835 halb

mit Winterwaizen und halb mit Winterroggen besäet wurde, und Anfang des Monats August dieses Jahres eine ausgezeichnet reichliche Ernte gab. Die Aussaat des Waizens erhielt ich 9fältig und die des Roggens 10½fältig wieder. Bei diesem in hiesiger Gegend seltenen Ertrage ist jedoch zu bemerken, dass das Wintergetreide überhaupt auf den hiesigen Fluren vortrefflich gerathen war.

Es wurde ferner ein Stück Acker, welches 1832 halb mit Mist und halb mit Ziegelmehl gedüngt, in 4 Jahren hinter einander Kartoffeln und Kohlrüben, sodann Sommerroggen, dann Hafer und darauf Klee getragen hatte, im April 1836 zur Hälfte mit blossem Ziegelmehl und zur Hälfte mit Ziegelmehl und Mist angedüngt. Der mit Ziegelmehl allein angedüngte Acker gab einen schlechten Ertrag, nämlich von 2 Scheffel ausgelegten Lerchen-Kartoffeln wurden nur 8 Scheffel wieder erhalten. Der zugleich mit Mist angedüngte Acker hingegen gab 15¾ Scheffel von eben dieser Menge der ausgelegten Kartoffeln wieder.

Vermöge aller der seit 7 Jahren gesammelten Erfahrungen darf ich es nun wagen, folgende Grundregeln, den fraglichen Gegenstand betreffend, für die Landwirthe und Gärtner der hiesigen Umgegend aufzustellen:

1) Leicht gebrannten und gepochten Thon und Lehm oder das Mehl mürber nicht zu hart gebrannter Ziegeln sind *in Verbindung mit Mistdüngung* ausgezeichnete Unterstützungsmittel für Feld- und Gartenbau; machen aber keinesweges andere Düngungen mit Mist, Kalk, Mergel u. d. entbehrlich.

2) Durch die Anwendung dieser Mittel kann der Landwirth dahin gelangen, eine grössere Fläche als gewöhnlich anzudüngen und dadurch den Ertrag seiner Fluren zu vermehren, mehr Futterkräuter zu erbauen und den Viehstand zu erhöhen.

3) Eine Ackerfläche welche gewöhnlich mit 50 zweispännigen Fudern gemischten Stalldüngers angedüngt wird, kann nur mit 25 Fudern des letztern und mit 20—25 Dresdner Scheffel Thon- oder Ziegelmehl versehen werden.

4) Wenn nach einer solchen Andüngung die verschiedenen Arten des Fruchtwechsels durchgeführt sind und der Bo-

den erschöpft ist, so wird man nach derselben wiederholten Andüngung denselben guten Erfolg haben.

5) Man kann entweder in aufgerissener Brache im Herbst düngen und zuerst Winterfrüchte und sodann im zweiten Jahre Kartoffeln oder andere Hackfrüchte erbauen, oder die Haferstoppel andüngen und mit dem Anbau der Hackfrüchte die Arten beginnen.

6) Auch bei der Gärtnerei findet dieses mineralische Düngmittel seine Anwendung. Man kann etwas schwächer wie gewöhnlich mit Mist düngen und alle 3 bis 4 Jahre das Gartenland von Neuem mit Ziegel- oder Thonmehl bestreuen. Es sind dabei auf 1000 Quadratfuss Fläche etwa 4—5 Dresdner Scheffel des Mehls anzuwenden.

7) Dass daneben auch andere für jede Gegend erprobte Düngmittel aller Art, als Knochenmehl, Kalk, Asche u. s. w., angewendet werden können, versteht sich von selbst, und eben die Mannigfaltigkeit der verschiedenen Düngmittel wird den Ertrag der Aecker erhöhen.

8) Zu den Composts aller Art für Gärtnerei wird man mit Vortheil die verschiedenen Thonmehle als Zuschlag verwenden können.

9) Lehm oder Thon kann sich der Landwirth in freien Haufen, oder im flachen aus blos zusammen gelesenen Steinen aufgeführten Rostplätzen mit Torf oder Stückholz selbst brennen; den gebrannten Thon mit langgestielten hölzernen Schlägeln zerpochen und sieben. Ziegeln müssen durch Pochwerke zerkleint werden, wie dieses z. B. auf dem Freiberger Königlichen Hüttenwerken, woselbst Ziegelmehl für Landwirthe käuflich ist, unternommen wird.

10) Auf moosigen Wiesen ausgestreuet haben Thon- und Ziegelmehl bis jetzt keine Verbesserung des Graswuchses gezeigt. Wahrscheinlich dürfte eine solche erfolgen, wenn man dergleichen Wiesen durch den Scarificator aufarbeitete und nach diesem das Mehl einstreuete.

Was nun die Ursachen der vortheilhaften Wirkung des gebrannten Thons auf Pflanzenwachsthum anbetrifft, so steht vermöge der bisherigen Untersuchung anzunehmen:

a) Es werden den Pflanzen humussaure Thon- und Kieselerde zugeführt;

b) Gebrannte feuchtliegende Thonarten entwickeln nach Sprengels, Karsten's und meinen Beobachtungen Ammoniak, welches bekanntlich die Vegetation befördet;

c) Nach Zierl (s. Erdm. J. Bd. 10. S. 86) wirken auch Nebenbestandtheile der Thonarten, als Kali und Phosphorsäure, auf die Vermehrung des Pflanzenwachsthums mit ein.

Nach allen vorstehenden Erfahrungen werde ich nun die in Rede stehende Düngung auf meinem Felde und im Garten beibehalten, und betrachte die Untersuchungen über diesen Gegenstand vor der Hand als geschlossen.

II. Fortsetzung der Versuche über die Düngkraft der torfhumussauren Verbindungen.

Den Anfang dieser Versuche machte ich im Jahre 1832, und indem ich dieselben unausgesetzt verfolge, ersuche ich die Leser abermals meine früheren hieher gehörigen Mittheilungen in Erdm. J. B. 15. S. 289., B. 18. S. 254 und in diesem J. B. 3. S. 113. u. 121., sowie B. 5. S. 433. zur Hand zu nehmen.

1) Fortgesetzte Beobachtungen der früher mit torfhumussauren Basen gedüngten Ackerbeete.

a) Die Beete, welche 1832 mit diesem Düngmittel angedüngt theils Sommerroggen, theils Gerste; 1833 und 1834 Hafer getragen hatten und 1835 sehr gut mit Klee bestanden waren (s. d. J. B. 5. S. 434), zeigten im Frühjahre 1836 abermals einen gut überwinterten Klee, welcher um die Johanniszeit einen ganz guten Ertrag gab. Wegen des in den Monaten Julius und August anhaltenden Regenmangels blieb aber dieser Klee, sowie die Futterkräuter überhaupt, sehr zurück. In der Mitte des Octobers, nachdem verschiedene fruchtbare Regen gefallen waren, konnte zuerst noch ein mit Gräsern vermehrtes Kleeheu von diesen Beeten erzeugt werden. Da nun wegen der im Sommer anhaltenden Dürre alle hiesige Kleefluren zurückblieben, und die genannten Beete doch im Frühlinge noch einen kräftigen Kleewuchs zeigten, so steht anzunehmen, dass die Andüngung mit humussauren Basen sich während der Reihenfolge von 5 Jahren völlig bewährt habe.

b) Die Ackerfläche von 13060 Quadratfuss, welche im

Frühlinge 1835 mit 50 Dresdner Scheffeln Torfdünger versehen, gute Kartoffeln getragen hatte, wurde den 27. Sept. vorigen Jahres mit ½ Dresdner Scheffel Winterkorn besäet. Es gerieth dieses Korn ganz vortrefflich und gab 2 Schock und 4 Gebund Garben mit 5¼ Scheffel Ausdrusch, wobei, wie oben bereits angeführt ist, zu bemerken steht, dass in hiesiger Gegend der Ertrag des Wintergetreides in diesem Jahre ausserordentlich war.

2) Verhalten des mit torfhumussauren Basen gedüngten Weinstocks (s. d. Journ. B. 5, S. 443).

Dieser Weinstock, an der Sommerseite meines Wohnhauses seit 4 Jahren eingesetzt, und am Geländer erzogen, erhielt 1834 im Frühjahr 4 Pfund Torfdünger, und trug im vorigen Jahre 10 Trauben. In diesem Jahre hat derselbe wieder im Frühlinge 2 Pfund dieses Mineraldüngers erhalten und sich vortrefflich ausgebildet. Es sind ihm am 23. October 22 Stück sehr gut ausgewachsene weisse Trauben entnommen worden. Wenn nun bereits Sprengel in Kastner's Archiv f. Naturlehre B. 7. H. 1. S. 168 humussaures Kali zum Düngen der Weinberge empfiehlt, so steht, da meine Versuche die Empfehlung Sprengels unterstützen, zu hoffen, dass man, wo das Vorkommen des Torfes es zulässt, in den Weinbergen Gebrauch von diesem Düngemittel mache.

3) Andüngung meines ganzen Gartens mit einem torfhumusreichen Compost im Jahre 1836.

Da ich die in diesem Journale B. 5. S. 443 versprochene Andüngung des Gartens mit Torfhumusdüngung in dem laufenden Jahre völlig durchgeführt habe, so kann ich nun darüber Folgendes berichten:

Es hatten uns zwar bereits mehrere Gärtnereiversuche die gute Wirkung des fraglichen Düngmittels kennen gelehrt; allein es blieb noch zu prüfen übrig, ob dasselbe keiner der gewöhnlichen Gemüsepflanzen nachtheilig sei? Zugleich wollte ich ein Gemenge (Compost) herstellen, von welchem ich im Falle eines guten Erfolges fortdauernde Anwendung in meinem Garten machen könnte. Ich liess daher am 10. Sept. 1835 mengen:

Helbigsdorfer Brauntorfabfall durch ein Mittelsieb geworfen 20 C.-F. Leipz.	307 Pfd.
Kalkmehl von Lengefelder Kalk (Kalkhydrat)	30 -
Ziegelmehl von der Halsbrücke	30 -
Asche von Hartholz	15 -
— — Weichholz	15 -
Kochsalz (gelbes)	2 -
Pulverichten Hornabfall vom Horndrechsler 3 C.-F.	36 -

Nach gehöriger Mengung liess ich die Beschickung auf einem ebenen Platze im Garten im Freien in einen Haufen stürzen. Während der Monate Sept. u. Oct. wurde das Gemenge, wenn es am Regen fehlte, durch Begiessen mit Wasser feucht gehalten. Anfang Novembers, als sich Obstlaub unter den Bäumen gesammelt hatte, und braun und feucht sich fand, liess ich 15 C.-F. desselben, welche 45 Pfd. wogen, in den umgestochenen Haufen schichtenweise einmengen. Ich überliess nun die Masse den ganzen Winter hindurch der Maceration und nur 2 Mal wurde dieselbe, gleich nach Weihnachten und Ende Märzes aufgerührt, und wieder zusammengehäuft. Der in dem vergangenen Winter fallende Schnee hielt das Gemenge hinreichend feucht. Es entwickelte gegen 25° Wärme, welche grösstentheils den auf dasselbe fallenden Schnee bald schmolz.

Vom 3. April an bis in den Mai wurde nun mit diesem Compost allmählig der ganze Garten, so weit es nöthig war, angedüngt, und zwar

30 Beete à 14 F. lang und 3 F. breit 30 — 12 F. — — 3 F. —	2340 Quadratfuss.
Zwischen den Beeten abgetretene Wege	400 — —
	2740 Quadratfuss.

Das Resultat dieser Andüngung war: *dass sämmtliche Gewächse, welche ich in meinem Garten erbaute*, nämlich *Erbsen, Möhren, Pastinak, Petersilie, Bohnen, Sallat, Kohlrabi, Steckrüben, Runkelrüben, Braunkohl, Erdbeeren, Sellerie, Zwiebeln, Porrée, Kopflauch, Spinat, Melde, Schnittlauch, Blumenkohl, Radieschen* und *rothe Rüben völlig gut, und zum Theil ausgezeichnet geriethen;* nur von dem Sellerie habe ich zu bemerken, dass ungefähr der 4te Theil hoch schosste und im October zur Blüthe kam; jedoch habe ich von andern Gartenbesitzern erfahren, dass auch bei ihnen ein ähnliches Ver-

halten des Sellerie's sich in diesem Jahre zeigte. Und so werde ich denn, obgleich ich den Torfabfall drei Stunden weit herbei zu fahren habe, diese Düngung, welche der organischen gleich wirkt, beibehalten, und zu der Anwendung dieses Mittels bei der Obstcultur im nächsten Jahre übergehen.

Landwirthe und Gärtner, deren Besitzungen in der Nähe der Brauntorflager liegen, werden daher ebenfalls grossen Vortheil von solcher Düngung ziehen können. Dass ausser der Humussäure auch quellsaure Verbindungen im Torfe existiren, lehren neuere Analysen, und so mag der Azotgehalt der Quellsäure auch mit den Pflanzen Nahrung geben.

4) Agronomisch-chemische Prüfung einiger Torf- und Mergelarten aus der Umgegend von Sorau in der Lausitz, nebst Vorschlägen zu der Benutzung dieser Fossilien als Düngmittel.

Die Mittheilung der nachfolgenden, mit den im Vorhergehenden abgehandelten Gegenständen in Verbindung stehenden chemischen Arbeit wird hoffentlich ein doppeltes Interesse gewähren, nämlich:

a) Durch eine neue Bestätigung der vortheilhaften Düngkraft der Torfverbindung mit Basen;

b) durch die Nachweisung der Art, wie man dergleichen Fossilien zu prüfen hat, und dadurch ihre wahrscheinliche Wirkung als Düngmittel oder zu anderweitigem technischem Gebrauche angeben kann.

Bei der Uebersendung der Torf- und Mergelarten aus der Nähe von Sorau wurde bemerkt: dass die Torfarten, wegen des starken schweflichen Geruches, welchen sie bei dem Verbrennen geben, durchaus nicht als Brennmaterial brauchbar seien. Man wünsche daher, dieselben vermöge meiner Vorschläge als Düngmittel zu benuzzen, und es entstehe die Frage: ob sie sich zu diesem Gebrauche eignen? Nun fehle es aber in der dortigen Gegend an Kalk, und man wünsche zugleich zu erfahren, ob die zugleich mit übersendeten Sorten erdiger Fossilien, welche in der Nähe von Sorau unter dem Rasen brechen, wirklich Kalkmergel seien, und dem Torfe zur Düngerbereitung nützlich zugeschlagen werden könnten?

Die mir übersendeten Mineralien waren bezeichnet:

a) Probe des Torfbodens, wie er in den Wiesen zu Tage liegt, und auf welchen gar keine Vegetation zu bemerken ist.

b) Probe desselben Torfbodens, der vor 3 Jahren zu Ziegeln gestrichen wurde, der aber, da man freilich zu spät seine Unbrauchbarkeit erkannte, in grossen Haufen auf den Wiesen liegen blieb. Diese Haufen sind, so weit die äussere Luft auf sie einwirken konnte, zerfallen; im Innern der Haufen finden sich noch ganze Ziegelstücke vor.

c) Gelbes schwefelähnliches Mineral, welches sich mitten in dem Haufen der Torfziegel b) fand.

d) Eine Mergelart, die sich unter einem schwarzen Moorboden auf quelligen Wiesen in geringer Tiefe vorfindet, und

d) eine dergleichen, die nesterweise in strengem Lehmboden, bald mit mehr, bald mit weniger Abraum vorkommt.

A. Qualitative Prüfung vorstehender Mineralien.

1) *Der Torf a)* verbrannte nach dem Abtrocknen und bei dem Erhitzen ohne Flamme glimmend, unter fortdauernder Entwickelung von schwefliger Säure, deren Geruch bis zu Ende der Verbrennung ausdauerte. Es verblieb darnach eine schön rothe Asche zurück. Aus dieser Asche liess sich durch siedendes Wasser eine Spur von Gips scheiden. Der Rest bestand vorzüglich aus Eisenoxyd, basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, Kiesel- und Thonerde, nebst Spuren von Mangan, Talk und Kalk.

Das wässerige Decoct des Torfes war von lichtbräunlich gelber Farbe, und gab mit Reagentien folgende Erscheinungen:

a) mit salzsaurem Baryt häufigen weissen Niederschlag;

b) mit eisenblausaurem Kali einen schwach bläulichweissen in reichlicher Menge;

c) mit Aetzammoniak einen schwärzlich grünlichen Niederschlag, von welchem das Filtrat schwach durch kleesaures Ammoniak getrübt wurde;

d) mit Aetzkalilauge übersättigt und filtrirt, zeigte Salmiaklösung etwas Thonerde an;

e) mit Aetzkalk entwickelte die Lösung eine Spur von Ammoniak, welches sich durch den Geruch, so wie durch die Nebel, welche sich an einem mit Essigsäure befeuchteten Glasstabe zeigten, zu erkennen gab.

Wurde der Torf a) mit Aetzammoniak digerirt, so färbte sich dasselbe bräunlich, und liess durch Hinzugiessung von Essigsäure einen braunen Präcipitat fallen. Mit Salzsäure in einem Glaskölbchen erhitzt, entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas. In Aetzkalilauge löste sich die Torfmasse bis auf einen ungefähr den vierten Theil betragenden Rest auf. Salzsäure fällte aus dieser Auflösung viel schwarzbraunen Präcipitat, und nach dessen Abfiltrirung, schlug salpetersaurer Baryt ein weisses Pulver nieder. Mit Salpeter verpufft liess der Torf a) eine stark braunroth gefärbte Salzmasse zurück, welche mit 200 Theilen Wasser ausgekocht, eine klare Lösung gab, die mit Salpetersäure abgestumpft, zuerst mit salpetersaurem Baryt gefällt, und sodann filtrirt, noch mit essigsaurem Blei einen sehr geringen weissen Niederschlag gab.

2) Der verwitterte Torf b) gab im Ganzen genommen dasselbe Verhalten zu erkennen, jedoch war der wässerige Auszug viel *dunkler* von Farbe, und gab mit eisenblausaurem Kali einen *dunkel berlinerblauen* Präcipitat; auch entwickelte Salzsäure *kein Schwefelwasserstoffgas* aus demselben.

3) Die Salzmasse c) löste sich bis auf etwa ein ocherfarbenes Pulver in Wasser auf. Die Auflösung war rothbraun, gab mit salzsaurem Baryt einen starken weissen, mit eisenblausaurem Kali einen schön dunkelblauen und mit Aetzkalilauge übersättigt, einen rothbraunen Niederschlag. Das Filtrat von letzterem zeigte mit Salmiaklösung versetzt eine Spur von Thonerde als weissen Präcipitat. Der ocherfarbene Rückstand löste sich mit rothbrauner Farbe in Salpetersalzsäure auf, und die Lösung wurde durch salzsauren Baryt weiss, und durch eisenblausaures Kali dunkelblau gefällt.

Resultate vorstehender Prüfungen.

a) Die Hauptbestandtheile der Torfmasse a) sind:

a) Torfsubstanz;
b) Humussäure;
c) verwitterbares Schwefeleisen;
d) schwefelsaures *Eisenoxydul*;
e) schwefelsaure Thonerde in geringer Menge;
f) Kieselerde } Kieselthon, darüber Spuren von
g) Thonerde }

h) Gips;

i) Kalkerde, die wahrscheinlich im Torf mit Humussäure verbunden war;

k) Phosphorsäure, wahrscheinlich mit Kalk gebunden;

l) Manganoxyd;

m) Talkerde;

n) Ammoniak, wahrscheinlich mit Schwefelsäure gebunden.

b) In dem Torfe b) sind die zuvor eingemengten Theile von Schwefeleisen verwittert (oxydirt), und ist daher dessen Auskochung reich an *schwefelsaurem Eisenoxyd* sowohl, als auch in dem ausgelaugten Torfe sich *basisch schwefelsaures Eisenoxyd* befindet; daher enthält diess Decoct *saures* schwefelsaures Eisenoxyd.

c) Die Salzmasse c) ist nichts anderes als saures schwefelsaures Eisenoxyd, mit basisch schwefelsaurem Eisenoxyd und etwas schwefelsaurer Thonerde gemengt.

Aus allen vorhergehenden Untersuchungen sowohl, als auch aus denen zu Sorau an Ort und Stelle, bei denen bei dem Verbrennen und Verwittern gemachten Beobachtungen ergiebt es sich: dass die in Rede stehende Torfart diejenige ist, welche man *Vitrioltorf* zu nennen pflegt. Es ist eine mit Leberkies höchst innig gemengte Torfmasse, deren Kiesgehalt sich *leicht* in Berührung mit Luft und Atmosphärwasser oxydirt, und dadurch zuerst reich an schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol), sodann noch reicher mit der Zeit an schwefelsaurem Eisenoxyd, saurem und basischem, wird.

4) Die übersendeten *Mergelarten* wurden auf dem bekannten analytischen Wege leicht als solche erkannt, und zwar ist

c) ein *ganz vortrefflicher kalkreicher Mergel*, der eher den Namen eines Kalktuffs verdient, denn er enthält in 100 Theilen 87 Theile reinen kohlensauren Kalk, 5 Theile feine Wurzelfäserchen, 3 Theile einer feinen bräunlichen organischen Masse (Torfmasse?), das übrige ist ein wenig Kieselthon mit einer Spur von Eisenoxydul. Er brennt sich in offenen Scherben ziemlich weiss; in bedeckten schwach bräunlich; verliert bei dem Brennen 46 p. C., und löscht sich unter lebhafter Erwärmung mit Wasser. In Ziegel gestrichen würde er sich in

Kalköfen brennen lassen; welches ausserdem wegen seiner mulmigen Beschaffenheit nicht zulässig sein wird.

Der Mergel d) ist ein gewöhnlicher *guter Thonmergel*, mit 45 p. C. kohlensaurem Kalk; das übrige Kieselthon, Eisenoxyd u. s. w.

B. Ueber die zweckmässige Benutzung des Sorauer Torfes und der daselbst vorkommenden Mergelarten.

1) Der Torf dieser Art kann, wie man auch zu Sorau bereits selbst beobachtet hat, wegen der häufigen Entwickelung schwefliger Säure nicht als Brennmaterial verwendet werden.

2) Gäbe es keinen bessern Verbrauch desselben, so könnte man ihn im Freien verbrennen, und aus der Asche desselben eine rothe Farbe (englisch Roth) bereiten.

3) Er kann zum Vitriolsieden benutzt werden. Zu diesem Behuf kann man ihn 1 bis 2 Jahre verwittern lassen. Dann muss der daraus bereiteten Lauge etwas altes Eisen bei dem Versieden zugesetzt werden, und aus 100 Theilen sind 10—12 Eisenvitriol zu erhalten. Die dabei fallende Mutterlauge kann etwas Alaun geben.

4) Beide Mergelarten sind für sich recht gut zum Mergeln der Aecker zu gebrauchen. Der Mergel d) könnte auf einem Holzbette *ganz leicht* gebrannt werden; dann würde er die Wirkung des gebrannten Thons nach Alexander Beatson, und die bekannte Wirkung des Kalks in sich vereinigen. Etwas stärker gebrannt, würde er zum Wassercement brauchbar sein. Würde der Mergel c) mit Wasser angeknetet, zu Ziegeln geformt, so würde er sich im Kalkofen zu brauchbarem Baukalk brennen lassen.

5) Zu der hier vorzüglich in Rede stehenden Anwendung des Sorauer Torfes und der Mergelarten als Düngungsmittel, *sind beide Fossilien vortrefflich.*

Für sich allein wird der Torf, obgleich verwitterbar und, dabei Kohlensäure erzeugend, für die meisten Vegetabilien als zu sauer und adstringirend, im Boden nachtheilig wirken. Mit Basen gemengt hingegen wird er ein treffliches Düngungsmittel abgeben. Durch diese wird dessen Schwefel- und Humussäure neutralisirt, so wie Basen enthaltende Salze, welche dem Pflanzenwachsthum vortheilhaft sind, erzeugt werden.

Hierzu giebt nun sogleich der zu Sorau vorkommende Mergel die nächste Gelegenheit.

C. Versuche im Kleinen zur zweckmässigsten Herstellung von Düngmitteln aus dem Sorauer Torf.

1) Um zu erfahren, wie viel von den beiden Mergelsorten erforderlich sein würde, um die freie Schwefelsäure des Torfes b) zu sättigen, und dessen schwefelsaure Salze zu zersetzen und in Gips umzuändern und humussauren Kalk zu erzeugen, wurden 200 Gran des Torfpulvers in einer Porcellainschale mit 1000 Gr. Wasser erhitzt, und so lange von der Mergelsorte c) eingetragen, bis die Lauge das Lackmus nicht mehr röthete, kein Aufbrausen mehr zu bemerken war, und das Filtrat mit Kalilauge keinen Niederschlag mehr gab. Es wurden hierzu von der Mergelsorte c) 90 Gran erfordert. Von der Mergelsorte d) waren bis zur Neutralisirung 130 Gran nöthig.

Diesem nach wurden zu kleinen Proben der Düngmittel verwendet:

2) a) 200 Gran gröbliches Pulver des Torfes b),
90 - des Mergels c);
b) 200 Gran Torfpulver b),
130 - des Mergels d);
c) 200 Gran des Torfpulvers b),
45 - des Mergels c),
65 - des Mergels d);
d) 200 Gran des Torfpulvers b),
45 - des Mergels c),
20 - Ziegelmehl,
10 - Asche von hartem und weichem Holz.

Die gemengten Pulver wurden angefeuchtet und hingestellt. Des andern Morgens waren die Massen aufgeschwollen und am dritten Tage trocken. Unter vorstehenden Compositionen würde ich vorzüglich d) empfehlen, jedoch kann man auch mit a) b) c) anfangen im Grossen zu operiren.

D. Anleitung zur Zubereitung der Düngmittel im Grossen.

1) Man lasse den Torf wenigstens 1 Jahr lang in mässigen Haufen an freier Luft verwittern.

2) Zu trockner Jahreszeit zerklopfe man denselben und werfe ihn durch einen Durchwurf oder ein Sieb.

3) Man wiege eine gemessene Quantität, sowohl des Torfmehles als auch der andern Zuthaten, damit man nach dem Maas obiger Vorschrift gemäss beschicken kann.

4) Nun menge man nach Belieben nach den Vorschriften unter C. gegeben, und vermische die groben Pulver gut durch Umschütteln. (Würde man der Composition d) noch etwa 2 Gewichtstheile gelbes Kochsalz zusetzen, um so besser würde das Düngmittel gerathen.)

5) Das Gemenge wird in mittelmässige Haufen gestürzt, mit Wasser stark angefeuchtet, und die Haufen wenigstens 4 Wochen lang zum Durchziehen liegen gelassen, und ich bin überzeugt:

man wird vortreffliche Düngmittel erhalten.

E. Vegetationsversuch über die Wirkung des nach der Vorschrift C. d) gemischten Torfdüngers.

Um mich vorläufig durch einen Versuch im Kleinen zu überzeugen, ob der Erfolg der durch vorstehende analytische Arbeiten veranlassten Vermuthung über die Düngkraft einen der vorgeschlagenen Composts entsprechen werde, wählte ich das Gemenge C. d), und beschickte:

800	Gran	des Torfpulvers b),
180	-	des Mergels c),
80	-	Ziegelmehl und
40	-	gemischter Holzasche.
1100	Gran.	

Es wurde nun diese Composition mit 3 Pfund Ackererde von meinem Felde, welche 4 Früchte hinter einander getragen hatte, genau gemengt, und in einen Blumentopf, welchen ich A nennen will, gebracht. Ein zweiter Blumentopf B, wurde mit 3 Pfund derselben ausgesogenen Ackererde gefüllt.

Am 10. April dieses Jahres übergab ich der Erde jedes Topfes 6 kräftige Körner, von einer Art von Sommerroggen, welchen ich seit einigen Jahren unter dem Namen *englisches Sommerstaudenkorn* erbaue. Beide Töpfe wurden an der Mittagsseite meines Hauses so aufgestellt, dass sie der fallende Regen treffen konnte. Fehlte es an diesem, so wurde die Erde stets gleichmässig mit 4 Unzen des durch meine früheren Un-

tersuchungen bekannten Wassers des hiesigen Kreutzbrunnens begossen. Nach 10 Tagen waren sämmtliche Körner beider Töpfe aufgegangen. Schon im Anfange des Monats Mai zeigte es sich, dass die Pflanzen in dem Topfe A weit kräftriger, als die des Topfes B vegetirten. Später fiel dieser Unterschied noch mehr auf; indessen konnte man das Wachsthum der Pflanzen B immer leidlich nennen. Als die Pflanzen A Anfangs Junius in die Aehren traten, folgten ihnen die Pflanzen B 6—7 Tage später. In dem Topfe A standen nun aus jedem Korne 6 kräftig emporgeschossene Halme mit schönen langen Aehren, und immer trieben noch kleinere, jedoch nicht gehörig ausgebildete Nebenschösslinge aus den Wurzeln hervor *). In dem Topfe B hatten 4 der Körner ebenfalls 6 Halme; einer aber nur 5 und der letzte nur 3 Halme getrieben. Nebenschösslinge kamen in diesem Topfe gar nicht zum Vorschein. Vom 21. bis 27. Juni standen die 36 Hauptähren A in voller Blüthe, während einige der Nebenschösslinge die Aehrenspitzen zeigten, und immer noch kleinere nachwuchsen. Die 33 mittelmässigen Aehren B blüheten vom 24.—30. Juli auch recht gut ab.

Als am 30. August die Achren A ihre völlige Reife erreicht hatten, zeigten sich die Hauptbalme sehr kräftig, und von 6 Fuss bis 6 Fuss 3 Zoll Länge, während noch Nebenschösslinge blüheten, andere Aehren trieben und noch andere der Erde A entsprossten.

Am 7. September hatten auch die Aehren B ihre Reife erreicht, und die Halme waren von mittlerem Wuchs, 4 bis 4½ Fuss lang, auch, wie schon oben bemerkt, ohne neue Nebenschösslinge. Der Ertrag der Aehren (36 Stück) des Topfes A bestand in 568 Stück sehr vollkommen ausgebildeten Körnern, betrug mithin das 94fache der Aussaat. Auf die nicht völlig ausgebildeten Körner der Nebenschösslinge, welche, der eingetretenen kälteren Witterung wegen, nicht ganz reif wurden, nahm ich gar keine Rücksicht. Der Ertrag der 33 Aehren B

*) Zu dieser Zeit hatte ich das Vergnügen, die schön gewachsenen Stauden mehreren meiner hiesigen verehrten Freunde, z. B. Herrn O.-H.-V. Freiherrn v. Manteuffel, Herrn Prof. Breithaupt u. m. sehen zu lassen, und gegen Ende Octobers legte ich die ausgewachsenen Pflanzen in einer Versammlung *sächs. Landwirthe und Naturforscher* vor.

estand in 201 theils gut ausgebildeten, theils kleinen Körnern, elches das 33fache der Aussaat betrug.

Und so war denn der Erfolg auch dieses Versuches äus-erst günstig, und verspricht für die Umgegend von Sorau, so ie für alle Gegenden, wo sich dergleichen Vitrioltorf findet, ortheilhafte Resultate im Grossen.

Uebrigens sehen wir bei diesen Vegetationsversuchen im leinen abermals, wie viel darauf ankommt, den Pflanzen im-er die nöthige Menge Wasser zu geben, da schon eine un-edüngte Erde, bei hinlänglicher Wassernahrung, das 33ste orn der Aussaat wieder gab.

II.

Jeber die chemische Beschaffenheit des Wassers, wel-hes in aufgeschossten Selleriepflanzen gefunden wurde,

von

W. A. Lampadius.

In den Mittheilungen meiner agronomisch-chemischen Er-hrungen dieses Jahres (1836) bemerkte ich S. 9., dass der ellerie (Apium graveolens) gegen das Ende des Sommers in einem und andern Gärten der Freiberger Umgegend häufig ıfgeschosst sei. Als ich nun am 18. October diese zum Theil bis 4 Fuss hohen Schösslinge abzuschneiden anfing, gaben nige derselben so viel in den Stengel eingeschlossenes Was-r *), dass mir die Hände stark von demselben genässt wur-en. Ich kam dadurch auf den Gedanken, von diesem Was-r einen Theil zu sammeln und chemisch zu prüfen. Ich nahm ı diesem Behuf eine mit einem Trichter versehene Glasfla-che, schnitt die Stengel dicht am Boden ab, und liess, indem h das Ende desselben schnell über den Trichter brachte, das Vasser auslaufen. Dabei nahm ich wahr, dass nur das Was-r bis zum ersten Blattansatz der Stengel, 10 bis 11 Zoll öhe betragend, auslief. In dieser Gegend füllte das Mark die tengelröhre, und bildete eine Scheidewand in dem mehr oder eniger hohlen Stengel. Schnitt ich den Stengel über dieser

*) Es war übrigens zu dieser Zeit seit sechs Tagen kein Re-n gefallen.

Scheidewand durch, so lief abermals ein Theil Wasser, von welchem mir nun nichts verloren ging, bis zur Scheidewand des zweiten Blattansatzes, 8 — 9 Zoll über dem ersten befindlich, aus. Der dritte Schnitt über der zweiten Scheidewand gab mehrentheils auch noch Wasser. Ueber diesen hinaus war der Stengel, welcher sich um einige Zolle höher in mehrere Doldenstengel zertheilte, mehr fleischig und ganz gefüllt; und gab kein Wasser mehr. Die Stengel waren ungemein stark, und hatten am untern Ende 1 Zoll und darüber im Durchmesser. Die durchschnittenen Stengel zeigten zuerst eine feine, ganz grüne Faserrinde, darüber nach der Axe zu eine etwas stärkere grünlich gelbe, dann folgte ein grünliches, weiches, fleischiges Zellgewebe, und darauf ein völlig weisses Mark. Letzteres trat so weit gegen die Axe zusammen, dass die Stengel in der Mitte 2, 3 bis 4 Linien hohl blieben *). Mit der zunehmenden Höhe der Pflanze zeigte sich auch eine allmählige Verengerung der Markröhre, und über dem dritten Blätteransatz waren, wie schon bemerkt, die Stengel mit fleischigem Zellgewebe ganz gefüllt.

Bei dem fortgesetzten Abschneiden der Schösslinge fand ich in einigen derselben gar kein Wasser, und in andern war der untere Theil des Stengels leer, während die darauf folgenden höheren Röhrenansätze noch Wasser gaben. Bei genauerer Untersuchung dieser Verschiedenheit fand es sich, dass die schon mehr holzigt gewordenen Stengel, deren Markinhalt der geringste, und der Röhrendurchmesser der weiteste war, kein Wasser gaben; dass ferner die kräftigsten Pflanzen, an deren Dolden so eben die Blüthen ausbrachen, in allen drei Absätzen ganz mit Wasser gefüllt waren. An den drei Schösslingen, welche im untern Absatze wasserleer und in den beiden obern wasserhaltend waren, konnte ich keine Verschiedenheit ihres Habitus entdecken.

Das aus 21 Schösslingen gesammelte Wasser wog 10 Unzen 7 Gran, und es war demnach durchschnittlich auf jede Pflanze $\frac{1}{2}$ Unze in den Röhren stehendes freies Wasser, welches noch nicht zu eigentlichem Pflanzensafte ausgebildet war,

*) Bei diesem Durchmesser der mit Mark umgebenen Röhren konnte kein Aufsteigen des Wassers, wie in dem Haarröhrchen, angenommen werden.

zu rechnen. Es war völlig farblos *) und hatte einen schwachen Geruch nach dem ätherischen Oele des Selleriekrautes. Es röthete ziemlich stark das Lackmuspapier und hatte einen kaum wahrnehmbaren Geschmack des Selleriekrautes.

100 Maasstheile desselben gaben nach dessen Auskochung 5,3 Maasstheile Gas, bestehend aus 4,1 Stickgas, 1,0 Sauerstoffgas und 0,31 kohlensaurem Gase. Das in dem Wasser eingeschlossene Gas verhielt sich mithin ziemlich dem Atmosphärgase gleich, und war nur etwas sauerstoffärmer und ein wenig reicher an Kohlensäure als letzteres. Das ausgekochte Wasser röthete immer noch die Lackmustinctur.

Bei der Prüfung des frischen Wassers mit Reagentien zeigten sich wirksam: a) die *salpetersaure Silberoxydauflösung*, welche einen weissen, sich ein wenig in das Gelbliche ziehenden, im Lichte sich schwärzenden Niederschlag in reichlicher Menge gab; b) der *salpetersaure Baryt*, einen häufigen, zum Theil in Salpetersäure löslichen Niederschlag bildend; c) die Lösung des *salpetersauren Quecksilberoxyds*, welche einen starken, weissen, in Salpetersäure auflöslichen Präcipitat gab; d) das *Baryt-* und *Kalkwasser*, einen in Salpetersäure nur zum Theil auflöslichen Niederschlag bildend; e) die Lösung des *essigsauren Bleioxyds*, einen reichlichen weissen, zum Theil in Salpetersäure auflöslichen Präcipitat erzeugend, und f) das *kleesaure Ammoniak*, dessen Lösung einen weissen Niederschlag zu erkennen gab. Durch *Aetzammoniak* wurde das Wasser gar nicht, und durch *kohlensaures* sehr schwach getrübt.

Das ausgekochte Wasser, welches, wie oben bemerkt, die Lackmustinctur noch röthete, hatte bei dem Stehen einige leichte weisse Flocken fallen lassen. Die geringe Menge derselben liess keine genauere Untersuchung zu. Dem äussern Ansehen nach schienen sie organischer Art (Eiweiss oder Marksubstanz?). Nach der Filtration erschien das Wasser klar, und die flockige Substanz war auf dem Filter kaum erkennbar. Bei der Eindampfung des filtrirten Wassers in einer kleinen Silberschale

*) Bei dem Abschneiden der Schösslinge fand sich, dass eine derselben eine gelbliche zähe Flüssigkeit enthielt. Das Mark dieser Pflanze war gelblich, und die Pflanze offenbar in einem kranken Zustande.

über der Spirituslampe, war Folgendes wahrzunehmen: Nachdem sich die Menge desselben um die Hälfte vermindert hatte, wurde es bräunlich, und liess bald darauf lichtbraune Flocken fallen. Sie wurden durch Filtration abgesondert. Das Wasser lief dabei licht weingelb durch. Die auf dem Filter gesammelte, einige Grane betragende bräunliche Substanz entzündete sich an der Spitze der Löthrohrflamme und hinterliess auf dem Platinlöffel einen weissen, erdigen Anflug, welcher sich in einigen Tropfen Hydrochlorsäure auflöste. Diese sogleich im Löffel bereitete Auflösung wurde durch kleesaures Ammoniak merklich getrübt. Die Flocken schienen daher humussaurer Kalk gewesen zu sein. Nach der völligen Eindampfung des die Lackmustinctur noch immer röthenden Wassers verblieb ein blassgelbes, mehr salinisches als extractartiges Residuum. Als ich dasselbe in einem kleinen Platintiegel über der Spirituslampe erhitzte, zeigte sich plötzlich eine *ziemlich lebhafte Verpuffung* der Masse, und es blieb eine völlig weisse, erdig-salinische Substanz zurück. Durch diese Erscheinung verrieth sich sehr bestimmt der Gehalt salpetersaurer Basen in dem Wasser. Die erdig-salinische Masse wurde mit kaltem Wasser ausgelaugt. Die dadurch erhaltene Lösung bräunte stark das Curcumapapier, gab einen feinen krystallinischen Niederschlag mit *Weinsteinsäure* im Uebermaass versetzt, wodurch Kali angezeigt wurde. Die über dem weinsteinsauren Kali stehende Flüssigkeit gab eingedampft und durchglühet eine Spur von Natron zu erkennen. Ausserdem gab die Kalklösung durch die Reagentien schwefel- und hydrochlorsaure Verbindungen zu erkennen. Der mit kaltem Wasser ausgelaugte Rückstand gab ausgekocht deutlich schwefelsauren Kalk zu erkennen. Der ausgekochte Rückstand wurde in starke Essigsäure eingetragen und löste sich darin bei mässiger Erwärmung mit schwachem Aufbrausen. In der abfiltrirten essigsauren Lösung zeigte kleesaures Ammoniak ziemlich viel Kalkerde, so wie Aetzammoniak und Aetzkali Spuren von Talk- und Thonerde an. Der geringe, von der Essigsäure nicht aufgenommene Rückstand löste sich bis auf einige Flocken Kieselerde in Salpetersäure auf, und diese Auflösung verrieth durch essigsaures Blei und kleesaures Kali phosphorsauren Kalk.

Es waren nun zu den Auskochungs- und Eindampfungs-

versuchen etwa 2000 Gran, und zu den Versuchen mit Reagentien gegen 1000 Gran des Wassers der Selleriepflanzen verwendet worden. Alle diese Versuche konnten natürlich nur qualitativ angestellt werden. Um nun wenigstens die Gesammtmenge der in dem Wasser gelösten festen Bestandtheile kennen zu lernen, verwendete ich noch den Rest von 1000 Gran zu einem genauen Abdampfungsversuche, wobei ich mich des Bd. IV, S. 388 dieses Journals beschriebenen Helmapparates bediente. Die Abdampfung erfolgte auf einer leichten tarirten Silberschale unter dem Helme. Das zuerst abtröpfelnde Wasser roch etwas stärker als das frische nach Sellerieöl, von welchem sich jedoch keine Spur absonderte. Das verdampfende Wasser schäumte anfänglich, wurde später weisslich trübe, nahm noch später eine blass bräunliche Farbe an. Der völlig trockne Rückstand erschien blass bräunlich gelb und wog 27 Gran, welches mithin 2,7 p. C. Gehalt des Wassers an festen Bestandtheilen beträgt.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich auch ohne quantitative Prüfung, zu welcher mir die nöthige Menge des Wassers fehlte, 1) dass das in den Stengeln der Selleriepflanze eingeschlossene Wasser *reich an nicht organischen Stoffen*, welche durch die Wurzeln im Wasser gelöst, den Pflanzen zugeführt wurden, sei. Diese sind: Schwefelsäure, Salzsäure (Chlor), Phosphorsäure, Salpetersäure, Kohlensäure, Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde, Thonerde und Spuren von Kieselerde *). Alle diese Bestandtheile konnten die Wurzeln des Sellerie's in den, wie oben angezeigt, gedüngten Beeten meines Gartens finden. Die Salpetersäure mag sich wohl in dem faulenden Boden erzeugt haben. Die Humussäure trat aus dem Humusdünger ebenfalls ein. Es ergiebt sich ferner 2) dass das in Rede stehende Wasser noch arm an organischen Gebilden der Pflanze ist. Es zeigten sich nur Spuren von einer organischen Säure, von Eiweiss und flüchtigem Oele. Ueberhaupt aber bestätigen wohl die vorstehenden Versuche und Beobachtungen, dass die Wurzeln dem Boden die den Pflanzen nöthigen Mineralstoffe, so wie humussaure Verbindungen im

*) Eisen- und Manganoxydul, die sich in der Asche der verbrannten Selleriepflanzen finden, konnten in dem Wasser nicht entdeckt werden.

Wasser gelöst, entnehmen, dass diese Lösung dem Marke der Sellerieröhren zugeführt, durch Lebenskraft in demselben aufsteigt, sich durch das Mark der Scheidewände allmählig durchzieht, durch diese aber am Zurückfallen gehindert wird. Bei diesem Aufenthalt der Lösung in der Markröhre fängt nun zwar schon, aber schwach, die Bildung organischer Stoffe, unter Miteinsaugung der Atmosphärilien durch die Blätter an. Sie wird fortgesetzt in dem Zellgewebe, welches durch das Mark, so wie durch die Rinde genährt wird, und nun folgen die uns noch immer räthselhaft erscheinenden Ablagerungen der näheren Pflanzenbestandtheile, in den verschiedenen Organen der Pflanze.

Nachschrift.

Nachdem ich vorstehenden Aufsatz schon beendigt hatte, fiel mir noch ein, den nach der Eindampfung des Wassers erhaltenen, 27 Gran wiegenden Rückstand auf Ammoniak zu prüfen. Er hatte Feuchtigkeit angezogen, und ich rieb ihn mit etwas Aetzkalk zusammen. Sowohl durch den Geruch, als auch durch einen mit Essigsäure angefeuchteten Glasstab wurde sogleich Entwickelung von Ammoniak bemerkt, welches also in Verbindung mit irgend einer der in dem Selleriewasser enthaltenen Säuren gestanden hatte, und den oben genannten Bestandtheilen desselben zugezählt werden muss.

Runkelrübenzucker.

I.

Ueber den Zuckergehalt der im Königreiche Hannover gezogenen Runkelrüben,

vom

Oberbergcommissär Brande*).

Der grosse Erfolg, zu dem die Zuckerfabrication aus Runkelrüben im Auslande in der neuesten Zeit geführt hat, musste den eben in Hannover gebildeten Gewerbverein mit besonderer Theilnahme auf diesen Gegenstand lenken. Das dort Grosses erreicht sei, konnte nicht bezweifelt werden; was aber der neue Zweig europäischer Industrie für unser Vaterland, nach dessen natürlichen und commerciellen Verhältnissen, werden könne, musste sich immer als eine Frage aufdrängen, deren Erörterung man sich zunächst zu unterziehen hatte. Zu dem, was in dieser Beziehung unternommen, gehören die Untersuchungen, deren Resultate hier mitgetheilt werden; ihr Zweck beschränkt sich darauf, die Qualification verschiedener Districte des Landes für die Erzielung zuckerhaltiger Runkelrüben ans Licht zu stellen.

Untersuchungen von Rüben, die in dem Zeitraume von 1834 bis 1835 aus verschiedenen Provinzen des Landes herbeigeschafft waren, hatten zu dem dürftigen Resultate geführt, dass bei uns fast nur diejenigen Varietäten von Runkelrüben gebaut werden, die sich durch Ergiebigkeit an Masse vorzüglich zur Viehfütterung zu empfehlen scheinen, zugleich die, welche für die Zuckerfabrication unbrauchbar sind. Nur eine einzige aus

*) Aus den Mittheilungen des Gewerbvereins für das Königreich Hannover 8. Lieferung.

aus Ostfriesland eingegangene Rübe enthielt einen Zuckergehalt von einiger Bedeutung.

Im weitern Verfolg der Aufgabe wurde im Frühling 1835 eine kleine Quantität des Samens einer als sehr zuckerreich empfohlenen Varietät in mehreren Provinzen des Landes zur Aussaat vertheilt, und dabei an die Empfänger die Bitte gerichtet, dass zur Zeit der Reife einige Exemplare der erzielten Rüben, mit darauf bezüglichen landwirthschaftlichen Notizen, eingesandt werden möchten. Der Verein muss die Bereitwilligkeit und Sorgfalt, mit der diese Sache aufgenommen und behandelt ist, dankbar anerkennen.

Unsere Aufgabe war die Bestimmung des Zuckergehalts des Safts der eingesandten Rüben. Zu diesem Zwecke wurde der von den französischen Chemikern eingeschlagene Weg befolgt, indem der Zuckergehalt einer gegebenen Menge des Safts aus der Menge des Alkohols abgeleitet wurde, die durch Vergährung des Safts entstanden war. Diese Methode stützt sich auf folgende Gründe:

1) Durch die Untersuchungen von Pelouze ist erwiesen, dass der weingährungsfähige Bestandtheil des Runkelrübensafts allein der dem Rohrzucker identische, krystallisirbare Zucker ist.

2) Aus einer durch Gährung erzeugten weinigen Flüssigkeit lässt sich durch Destillation der Alkohol, in Begleitung von mehr oder weniger Wasser, leicht und vollkommen isoliren, und bei der genauen Kenntniss, welche man über den Zusammenhang zwischen dem specifischen Gewichte solcher Destillate und ihrem Gehalte hat, lässt sich durch einfache Bestimmungen und Rechnungen mit Leichtigkeit die absolute Menge des darin enthaltenen Alkohols ableiten.

3) Zucker und Alkohol sind ihrer elementaren Zusammensetzung nach mit einer Genauigkeit, die für unsern Zweck als vollkommen gelten kann, bekannt; und mit gleicher Sicherheit weiss man, dass im Laufe der Gährung $^2/_3$ von dem Kohlenstoff des verschwindenden Zuckers in die Mischung des Alkohols eingehen, so dass aus der gefundenen Menge dieses letztern die Menge des Zuckers berechnet werden kann.

Bei den einzelnen Versuchen wurde durchgehends ein gleiches Verfahren beobachtet. Zwölf Unzen des frisch gepressten Safts wurden, mit einem Löffel voll Hefe gemengt, in ei-

ner Caraffine von 2 Quartier Inhalt, deren Mündung halb gesperrt wurde, bei 20 bis 25° Reaumur der Gährung, die nach 12 Stunden stets völlig beendigt war, überlassen. Nachdem die Caraffine die Nacht hindurch an einem kühlen Orte gestanden hatte, wurde die Flüssigkeit am folgenden Morgen abfiltrirt, das Filtrum mit etwas Wasser nachgewaschen, und das Durchgelaufene der Destillation unterworfen, wobei etwa die Hälfte abgezogen wurde. Nachdem das gewogene Destillat einen Tag über gestanden hatte, wurde das specifische Gewicht desselben, unter erforderlicher Berücksichtigung der Temperatur, durch directe Wägung bestimmt, und darnach, mit Hülfe der Anleitung von Tralles, die absolute Gewichtsmenge des erzeugten Alkohols berechnet. Zur Destillation diente ein kleiner Apparat von Zinn, durch dessen Einrichtung Verluste möglichst vermieden werden konnten. Bei einem Gegenversuche, in welchem eine Flüssigkeit von einem geringen bekannten Alkoholgehalte einer ähnlich geleiteten Destillation unterworfen wurde, fand sich die ursprüngliche Alkoholmenge ohne merklichen Verlust in dem Destillate wieder.

Bei der Berechnung des Zuckers nach der Menge des gefundenen Alkohols wurde angenommen, dass 100 Gewichtstheile des krystallisirten Rohrzuckers 42,45 Gewichtstheile Kohlenstoff, 100 Gewichtstheile Alkohols davon 52,65 Gewichtstheile enthalten. Wird hierauf jene Erfahrung angewendet, nach welcher in der Gährung $\frac{2}{3}$ des Kohlenstoffs des vergohrenen Zuckers in dem gebildeten Alkohol wiedergefunden werden, so folgt, das 100 Gewichtstheile Zucker 53,3 Gewichtstheile an Alkohol produciren, oder auch, dass 100 Gewichtstheile Alkohol aus 187,5 Gewichtstheilen Zucker hervorgehen. Die Menge des in unseren Versuchen gefundenen Alkohols, multiplicirt mit 1,875, giebt also den Zuckergehalt in 12 Unzen des Safts, und weiter den procentischen Gehalt *).

*) Es mag befremden, dass man einen so indirecten Weg einschlägt, um den Zuckergehalt des Rübensafts zu bestimmen. Wenn aber schon die blosse Darstellung des Zuckers im Kleinen Schwierigkeit hat, so ist die reine und scharfe Absonderung desselben vielleicht durch keins der bekannten Mittel erreichbar. Die Einführung der befolgten Methode ist daher, wenn sie das in sie gesetzte Vertrauen verdient, ein wesentlicher Gewinn; denn ist es auch zunächst die Menge des Products, wonach das Interesse des Fabricanten fragt, so ist es doch, zur Beurtheilung des Werths seines Fabrica-

Die eingesandten Rüben gehörten augenscheinlich zu der als schlesische Rübe bezeichneten Varietät. Sie hatten sich in der Erde entwickelt, ihr Fleich war weiss, die Oberhaut bisweilen in Roth übergehend. Die Untersuchungen fingen mit October an, und schlossen im Januar. Wir erzählen sie nach der Folge, in der sie vorgenommen wurden:

1) Rüben von Herrn Oberrevisor Preuss in Linden. In Gartenland gezogen, geblattet. Die einzelnen wogen 1 bis 1½ Pfund.

2) Rüben von Herrn Niemeier in Linden. Gebauet auf Feldland, am Fusse des Lindener Berges. Nicht geblattet? Den vorigen gleich.

Die genannten Herren waren so gütig, uns zu erlauben, von Anfang des Octobers an, als die Pflanzen noch in der Erde standen, ab und an Rüben zur Untersuchung holen zu lassen. Nach den Resultaten dieser wiederholten Versuche betrug der

cationsverfahrens, von grösster Wichtigkeit zu wissen, welche Menge des Products möglicher Weise aus einem Materiale producirt werden könne.

Wir bedauern, nicht sagen zu können, dass wir uns durch eigene Erfahrung davon überzeugt haben, dass durch Gährung einer Zuckerauflösung, von bekanntem Gehalte, eine der obigen Annahme genau entsprechende Menge von Alkohol producirt wurde. Die Gährung solcher, mit Hefe versetzter Auflösungen von reinem Zucker, verläuft ungleich langsamer als bei dem Rübensafte. Drei bis vier Wochen gingen während der warmen Zeit des Nachsommers darüber hin, um die Gährung einer Auflösung von einer Unze Zucker in einer zehnfachen Wassermenge zum Ende zu bringen. Das Resultat dieses Versuchs fiel indessen so aus, dass wir glauben müssen, einen Fehler begangen zu haben; denn wir erhielten 306 Gran Alkohol, während wir der Rechnung nach nur 246 Gran erwarten durften. Als ähnliche Versuche während des Winters wieder aufgenommen wurden, wollte es bei den störenden Einflüssen der Temperatur, die Wochen hindurch nicht zu vermeiden waren, nicht gelingen, ähnliche Gährungen regelmässig zu unterhalten und zu beendigen.

Dennoch glauben wir nicht, dass die Resultate unserer Versuche mit Rübensaft Misstrauen verdienen, da hier der Gährungsprocess in kurzer Zeit verläuft, und da wiederholte Versuche mit demselben Safte zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt haben. Der Versuch, unsere Resultate, nach Biot's Methode, mit Hülfe eines Polarisations-Instrumentes zu controliren, wurde aufgegeben, weil es misslang, die erforderte Schärfe in die Beobachtungen zu bringen. Wir getrauen uns nicht, auf diesem Wege den Gehalt einer reinen Zuckerauflösung bis auf 2 p. C. richtig zu bestimmen.

Zuckergehalt des Saftes 6 bis 6,33 p. C. Obgleich die Pflanzen noch in voller Vegetation standen, als die Versuche damit anfingen, so zeigte sich doch im Fortgange derselben keine progressive Veränderung im Gehalte.

3 — 6) Rüben von dem Herrn Gartenmeister Beyer an dem königlichen Garten in Linden.

3) Gezogen auf Gartenland, welches im Jahre zuvor reichlich mit Rindviehmist gedüngt war. Ein Mal geblattet. Die einzelnen Rüben wogen 3 — 4 Pfd. Das specifische Gewicht des Safts 1,037. Der Saft enthielt 2,5 p. C. Zucker.

4) Gezogen auf Gartenland, welches seit drei Jahren nicht gedüngt war. Wiederholt geblattet. Specifisches Gewicht des Safts 1,036. Der Saft enthielt 3,11 p. C. Zucker.

5) Gezogen auf einem Stück Landes, welches mit Knochenmehl gedüngt war. Nicht geblattet. Die einzelnen Rüben wogen 3 — 4 Pfd. Spec. Gewicht des Safts 1,031. Die Erscheinungen der Gährung träge und unbedeutend. Das Destillat unterschied sich kaum vom Wasser.

6) Gezogen auf Gartenland, kurz vor der Pflanzung mit Pferdemist gedüngt. Wiederholt geblattet. Specifisches Gewicht des Safts 1,049. Der Saft enthielt 7,1 p. C. Zucker.

7 — 9) Rüben von Herrn Apotheker Beiter in Gronau.

7) Von einem trocknen Boden in einem Feldgarten. Einzelne Rüben wogen $^3/_4$ bis $2^1/_2$ Pfd. Der Saft enthielt 7,1 p. C. Zucker.

8) Auf einem ähnlichen Boden, wie die vorigen. Gewicht der einzelnen Rüben $^3/_4$ bis $1^3/_4$ Pfd. Der Saft enthielt 5,79 p. C. Zucker.

9) Von einem schwereren Boden, aber schlechter gedüngt. Der Saft enthielt 4,87 p. C. Zucker.

10) Rüben von Herrn Freiherrn v. Scheele zu Scheelenburg. Gezogen auf kleiartigem Boden, seit dem vorigen Jahre, wo Kohl darauf gebauet war, nicht gedüngt. Nicht geblattet. Gewicht einzelner Rüben $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Pfd. Specifisches Gewicht des Safts 1,052. Der Saft enthielt 7,58 p. C. Zucker.

11) Rüben von Herrn Rathgen zu Sögeln (Osnabrück). Die Pflanzen wurden nicht umgepflanzt. Die einzelnen Rüben

wogen 3 bis 6 Pfund. Der Saft enthielt 8,45 Zucker. Sein specifisches Gewicht 1,053.

12) Rüben von Herrn G. Wessel, aus der Umgegend von Hameln. In dortiger Gegend fielen die Rüben überall kleiner aus, als in andern Jahren, die einzelnen Rüben wogen $^{3}/_{4}$ bis $1^{1}/_{2}$ Pfund. Specifisches Gewicht des Safts 1,064. Er enthielt 8,22 p. C. Zucker.

13) Rüben von Herrn Bürgermeister Panse zu Nörten. Gebaut auf Gartenland. Die einzelnen Rüben wogen 3 Pfund. Specifisches Gewicht des Safts 1,060. Enthielt an Zucker 7,6 p. C.

14) Rüben von Herrn Bürgermeister Oldemeier zu Stolzenau. Die Aussaat geschah erst Anfangs Juni auf sandigem Lehmboden, der im Jahre zuvor mit Strohmist gedüngt war. Vor-Frucht Bohnen. Mehrere Male behackt, doch nicht geblattet. Die einzelnen Rüben wogen $^{1}/_{2}$ bis $2^{1}/_{2}$ Pfund. Specifisches Gewicht des Safts 1,068. Enthielt 7,88 p. C. Zucker.

15) Rüben von Herrn Rentmeister Kayser in Ledenburg. Die Aussaat geschah zu Ende Aprils. Wurden umgepflanzt. 550 Stück wogen 257 Pfund. Specifisches Gewicht des Safts 1,056. Enthielt 4,80 p. C. Zucker.

16) Rüben von Herrn Ledebur zu Wetter (Osnabrück). Der Samen ausgesäet auf mässig feuchtem Lehmboden. Die Pflanzen an verschiedenen Orten in kräftigen Lehmboden ausgepflanzt. Die gezogenen Rüben fielen äusserst kümmerlich aus, während die rothen Rüben kräftig gediehen waren. Die einzelnen Rüben wogen 2 bis 3 Unzen, hatten anscheinend vom Frost gelitten. Specifisches Gewicht des Safts 1,075, und dennoch nur 3,3 p. C. Zucker.

17) Rüben von Herrn Mollmann und Scherrhagen zu Memmelage (Osnabrück). Der Samen konnte erst Ende Mai's ausgesäet werden, welches, wie bei Hülsenfrüchten, mit einem Bohnenpflanzer geschah. Die Pflanzen kamen gut heran, doch stockte ihr Wachsthum bei der Dürre des Augusts bis Anfangs Septembers. Wurden gebauet auf gutem Mittelboden. Die einzelnen Rüben wogen $1^{3}/_{4}$ bis $2^{1}/_{2}$ Pfund. Specifisches Gewicht des Safts 1,050. Enthielt an Zucker 7,58 p. C.

18) Rüben von Herrn Ebell in Moringen. Kamen in einem zur Untersuchung untauglichen, verdorbenen Zustande an,

elches um so mehr zu bedauern ist, weil der Herr Einsen-
er eine besondere Sorgfalt auf deren Cultur verwendet hat.
uf 4 Quadratruthen Land zweiter Frucht wurden 288 Rüben
ezogen, die ohne Kraut 416 Pfund, mit dem Kraut 506 Pfd.
ogen.

19 — 20) Rüben von Herrn Conducteur Dieckmann zu
ittmarshausen. Gezogen auf schwarzem, tiefem Gartenboden.

19) Unverpflanzt. Ungewöhnlich lang. Gewicht der ein-
elnen Rüben 1 bis 2 Pfund. Specifisches Gewicht des Saftes
,036. Enthielt an Zucker 3,65 p. C.

20) Waren umgepflanzt. Verästelt. Die einzelnen wo-
en 1 bis 2 Pfund. Specifisches Gewicht des Saftes 1,065.
nthielt 5,62 p. C. Zucker.

Die in Frankreich in Zuckerfabriken gebrauchten Rüben
thalten nach Pelouze 5,8 bis 10 p. C. Zucker; in 24 Pro-
en fand er 8,2 p. C. als mittleren Gehalt. Halten wir unsere
esultate dagegen, so dürfen wir uns für versichert halten,
ass es uns nicht an Gegenden fehlt, wo eine auf die Rüben-
ultur besonders gerichtete Landwirthschaft sich des besten Er-
lgs erfreuen wird.

Wir haben den Gehalt des Saftes angegeben, nicht den
er Rüben; beides läuft fast auf dasselbe hinaus, da die Menge
es Safts in gehörig entwickelten Rüben, ohne bedeutende Ab-
eichung, 97 p. C. beträgt. Zu erinnern ist aber, dass ein
edeutender Theil des Safts dem Auspressen entgeht; bei der
räftigsten Pressung sollen nur 80 p. C. erhalten werden.

Es ist bekannt, dass der Zuckergehalt des Rübensaftes im
llgemeinen mit seinem spec. Gewichte steigt. Diess ist in-
ess, wie auch die Uebersicht von Pelouze's Resultaten zeigt,
icht immer der Fall. Wir dürfen hierin einen Beweis davon
nden, dass die verschiedenen Saftbestandtheile in veränderli-
hen gegenseitigen Verhältnissen entwickelt vorkommen können.
ine Folge davon wird sein, dass ein leichterer Saft für die
uckerfabrication geeigneter sein kann, als ein schwererer, der
n Zucker selbst reicher ist, da die Absonderung des Zuckers
m so leichter und vollkommener erfolgt, je geringer der übrige
aftgehalt ist.

II.

Gips als Klärungsmittel des Runkelrübensaftes.

Herr Oberbergcommissär Brandé theilt hierüber in den Mittheilungen des Gewerbe-Vereins für das Königreich Hannover, 9. Lieferung, Folgendes mit.

Die erste chemische Operation, der man den Rübensaft unterwirft, um die Darstellung des Zuckers vorzubereiten, bezweckt die Abscheidung einer eiweissstoffartigen Materie, die den meisten Pflanzensäften eigen ist. Wiewohl die Menge dieses Stoffs im Rübensafte nur 1—2 Procent beträgt, so hängt doch von der Ausscheidung derselben der Erfolg der weiteren Arbeiten wesentlich ab. — Sehr viele Substanzen vermögen, namentlich in der Wärme, diese Scheidung zu bewirken; doch beschränkt man sich in den Fabriken auf die Anwendung des Kalks oder der Schwefelsäure. Da die Anwendung dieser Mittel viel Umsicht und Uebung erfordert, und so nicht Jedermanns Sache ist; so ist es nicht unnütz, darauf aufmerksam zu machen, dass der *gebrannte Gips* statt ihrer mit vorzüglich gutem Erfolge und vollkommenster Sicherheit angewendet werden kann. Auf ein Pfund des Saftes reicht ein Quentchen Gipsmehl immer aus. Der Saft wird auf 40—50° R. erhitzt, das Gipsmehl, welches man vorläufig in einer geringen Menge der Flüssigkeit zerrührt hat, zugemischt, und dann bis zum Sieden erhitzt. Dabei entsteht eine reichliche Ausscheidung, die zum Theil von der Oberfläche der Flüssigkeit abgesondert werden kann, andern Theils aber als ein gebundener Niederschlag sich absetzt, von welchem die erkaltete Flüssigkeit, hinreichend geklärt, durch Abziehen entfernt werden kann. Der so geklärte Saft ist, obgleich wenig entfärbt, für die folgende Kalkbehandlung vortrefflich vorbereitet. Wird er bis zu schwach alkalischer Reaction mit Kalkmich versetzt, auf die Hälfte eingekocht und dann aufs Neue geklärt, so erhält man eine weinhelle Flüssigkeit von angenehm-süssem Geschmack, die bei weiterem Einkochen wenig dunkler wird und einen sehr guten Syrup liefert, welcher bei langsamem Eindicken eine blasslehmgelbe, krystallinisch-körnige, spröde Zuckermasse hinterlässt.

Die Wirkung des Gipses auf den Rübensaft wurde schon

r 20 Jahren von Herrn Lohmann (Verfasser der noch im-
:r beachtungswerthen Schrift: „Ueber den Zustand der Zuk-
rfabrication in Deutschland. Magdeburg 1818“) beobachtet
d in der damaligen Fabrik zu Althaldensleben benutzt. Es
ırde daselbst dem rohen Safte eine Mischung von Gips und
lk zugesetzt. Bei diesem Verfahren geht indess, so weit
ı urtheilen kann, der Nutzen des Gipses verloren. Es tritt
bei dieselbe Misslichkeit ein, welche die gewöhnliche An-
ndung des Kalks begleitet; denn wird davon einem Safte
hr zugesetzt, als er bedarf, so bewirkt das Uebermaass an
lk, auch wenn Gips dabei ist, eine verhältnissmässige Wie-
rauflösung der eiweissstoffartigen Materie, und verdirbt die
rbeit. Der Gips dagegen, als ein neutraler Körper von sehr
schränkter Auflöslichkeit, bringt nie eine nachtheilige Wir-
ng hervor, daher von ihm eine gewisse, überall zureichende
sis dem Safte zugesetzt werden kann. Die folgende Kalk-
handlung ist einer gleich festen Bestimmung nicht fähig; ist
e eiweissstoffartige Materie aber erst entfernt, so schadet ein
einer Ueberschuss von Kalk nicht, weil er im Laufe der wei-
ren Arbeit durch den Einfluss der Luft beseitigt wird, ohne
gend nachtheilig gewirkt zu haben.

III.

otiz über die Darstellung des Zuckers aus Runkelrüben mittelst Alkohols,

von

Dr. Bley in Bernburg.

Herr Professor Ficinus in Dresden hat in dieser Zeit-
hrift Bd. VIII, Hft. 6, S. 409 darauf aufmerksam gemacht,
s die Darstellung des gedachten Zuckers mittelst Alkohols
hr erleichtert und vereinfacht werden könnte, wodurch dann
e ältere Marggraf'sche Methode wieder in Anwendung
mmen würde. Auch ich war derselben Meinung und habe des-
lb im vergangenen Winter 1835 auf 1836 dieses Verfahren
her geprüft, es jedoch nicht praktisch gefunden, theils weil
e Menge des Alkohols, welche verloren ging, auf 15 und
) Procent stieg, wodurch das Verfahren vertheuert wurde,

theils die Bildung des Schleimzuckers doch nicht ganz vermieden werden konnte, wenn man mit einigen Centnern Rüben arbeitete. Anders verhält es sich bei kleinen Mengen, welche man in einigen Stunden ausziehen und zu krystallisirtem Zucker herstellen kann.

Bei dieser Gelegenheit möge zugleich bemerkt werden, dass die 2te, sehr vermehrte Ausgabe meiner Schrift über *Rübenzuckerfabrication* so eben im Druck beendigt worden ist und binnen wenigen Tagen zur Vesendung bereit sein wird. Auch ist der gegen Geheimnisskrämerei gerichtete Anhang des Herrn Professors Schweigger-Seidel mit einem Nachschreiben von ihm vermehrt worden, in welchem die Erwiderungen der Gegner (des Dr. Zier neueste Schrift: „*Beiträge zur Geschichte der Verbreitung und Vervollkommnung der Rübenzuckerfabrication* u. s. w. nicht ausgenommen) — so weit dieses mit einer würdevollen Haltung verträglich war — gebührend und so siegend gewürdigt worden sind, dass dieser literarische Streit nunmehr als vollkommen beseitigt zu betrachten ist, und zu unsrer Befriedigung einen unerwartet raschen und günstigen Ausgang genommen hat.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Trennung des Manganoxyds vom Zinkoxyd.*

Herr W. Richter hat der Red. d. J. eine Abhandlung über die Trennung des Manganoxyds vom Zinkoxyd mitgetheilt, in welcher er u. a. folgende neue Scheidungsmethode vorschlägt. Man soll die beiden Oxyde in salpetersaure Salze verwandeln, das Salzgemisch durch anhaltende Erhitzung vollständig zersetzen und die zurückbleibenden Oxyde mit concentrirter Essigsäure behandeln, in welcher sich nach des Verf. Versuchen nur das Zinkoxyd mit vollständiger Zurücklassung des Manganoxyds auflöst. Zum Beweise, dass diese Methode vollkommen praktisch und bei jedem Mengenverhältniss der beiden Oxyde anwendbar sei, wurden folgende drei Versuche angestellt.

Erster Versuch: Gleiche Theile salpetersaures Zinkoxydsalz und salpetersaures Manganoxydsalz, am Gewicht eine halbe Drachme betragend, wurden in einem kleinen Porcellantiegel versichtig über der Spirituslampe so lange erhitzt, bis die Entwickelung der salpetrigsauren Dämpfe aufgehört hatte. Der Inhalt des Tiegels zeigte hierauf ein vollkommen schwarz metallisch glänzendes Ansehen, zumal da, wo die Masse mit dem Tiegel in unmittelbarer Berührung gestanden hatte. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt vom Tiegel losgestossen, möglichst fein gerieben und mit concentrirter Essigsäure mehrere Stunden kalt digerirt, wobei fleissig umgerührt wurde. Nach einigen Stunden wurde wieder aufs Neue etwas verdünnte Essigsäure aufgegossen und so verfahren. Als zum dritten Male verdünnte Essigsäure aufgegossen worden war, zeigte sich bei Sättigung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron kein Niederschlag mehr, welcher angezeigt haben würde, dass noch

Stoff zum Auflösen vorhanden sei. Die auf diese Art gebildete saure essigsaure Zinkoxydauflösung wurde nun mit dem zurückgebliebenen schwarzen Manganoxyd auf ein Filter gegeben und das schwarze Manganoxyd zuletzt auf dem Filter gut mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Die filtrirte saure essigsaure Zinkoxydauflösung sah wasserklar aus, gab mit Aetzammoniak versetzt, keinen Niederschlag, und es zeigte sich auch keine Spur von Manganoxyd, nachdem Ammoniak im Ueberschuss hinzugesetzt und die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung gestanden hatte. Mit kohlensaurem Natron erfolgte ein reichlicher weisser Niederschlag in der sauren essigsauren Zinkoxydauflösung, welcher, nachdem er ausgewaschen, ohne Farbenveränderung wie zuvor beim Fällen, an der Luft blieb, und beim Glühen im Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge eine gelbliche Farbe annahm, welche aber nach dem Erkalten wieder in vollkommnes Weiss überging. Das zurückgebliebene schwarze Manganoxyd gab mit Soda in der Löthrohrflamme auch beim strengsten Reductionsfeuer keinen weissen Beschlag, war also frei von Zinkoxyd.

Zweiter Versuch: Zwei Theile Zinksalz und ein Theil Mangansalz zeigten, eben so behandelt wie im ersten Versuch, dieselben Erscheinungen und es blieb im Rückstand vollkommen schwarzes Manganoxyd. Auch hier war die Trennung vollkommen gelungen.

Dritter Versuch: Ein Minimum Mangansalz, ungefähr ein Gran am Gewicht, und eine halbe Drachme Zinksalz wurden eben so behandelt, wie in den ersten Versuchen. Die Erscheinungen wichen aber hier in der Art ab, dass nach vollendeter Zerstörung die im Tiegel befindliche Masse nicht schwarz sondern dunkelumbrafarbig aussah. Nach erfolgter Trennung und Prüfung, wie in den ersten Versuchen, ergab sich, dass diese Abweichung blos der feinern Vertheilung des Manganoxyds zuzuschreiben sei, denn die Trennung war vollkommen gelungen.

---

2) *Ueber die auflösende Wirkung einiger Salze auf metallisches Zinn.*

Herr Stud. pharm. A. Cludius theilt der Red. über diesen Gegenstand einige Erfahrungen mit, die, obwohl nicht durchaus neu, doch der Aufmerksamkeit nicht unwerth erscheinen.

Der Verf. löste saures schwefelsaures Kali in einem stark verzinnten kupfernen Kessel auf und sättigte dasselbe schnell mit kohlensaurem Kali. Nach beendigter Arbeit erschien die Bodenfläche des Kessels von Zinn entblösst. Die Lauge zur Krystallisation hingestellt, gab Krystalle von reinem zinn- und kupferfreiem schwefelsaurem Kali. Die Mutterlauge aber enthielt alles gelöste Zinn als schwefelsaures Zinnoxydul und gab mit Goldlösung einen schönen Purpur. Kupfer fand sich nicht darin, obgleich die gedachte Salzlösung in einem kupfernen nicht verzinnten Gefässe erhitzt, eine bedeutende Menge Kupfer aufnahm.

Bei ferneren Versuchen über die Wirkung einiger andern Salzlösungen auf metallisches Zinn ergaben sich folgende Resultate:

Als sehr kräftiges Lösungsmittel des Zinns erschien der *Alaun*. Eine Lösung von 1 Theil Alaun in 4 Theilen Wasser durch Sieden in einem zinnernen Gefässe bereitet gab auf Zusatz von Goldlösung sofort einen bedeutenden Niederschlag von Goldpurpur, so wie auch durch Schwefelwasserstoff eine kaffeebraune Fällung darin bewirkt wurde.

Salmiak in vier Theilen Wasser durch mehrfaches Kochen in einem Zinngefässe gelöst, verrieth durch Reagentien einen Gehalt von Zinn, das sich als Oxyd in der Auflösung befand. Auf Zusatz von Goldlösung entstand keine Reaction, wohl aber bildete sich durch Schwefelwasserstoff eine gelbbräunliche Fällung. Metallisches Zink wirkte reducirend auf das gelöste Zinn.

Neutrales weinsaures Kali in einem zinnernen Kessel zur Trockne abgedampft, enthielt Zinn in einer nicht unbedeutenden Menge aufgelöst. Eine vierfach verdünnte Lösung mit Goldchlorid versetzt, gab schnell eine violette Färbung und späterhin einen Niederschlag, wie auch die mit Schwefelwas-

Stoff zum Auflösen vorhanden sei. Die auf diese Art gebildete saure essigsaure Zinkoxydauflösung wurde nun mit dem zurückgebliebenen schwarzen Manganoxyd auf ein Filter gegeben und das schwarze Manganoxyd zuletzt auf dem Filter gut mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Die filtrirte saure essigsaure Zinkoxydauflösung sah wasserklar aus, gab mit Aetzammoniak versetzt, keinen Niederschlag, und es zeigte sich auch keine Spur von Manganoxyd, nachdem Ammoniak im Ueberschuss hinzugesetzt und die Flüssigkeit mit der Luft in Berührung gestanden hatte. Mit kohlensaurem Natron erfolgte ein reichlicher weisser Niederschlag in der sauren essigsauren Zinkoxydauflösung, welcher, nachdem er ausgewaschen, ohne Farbenveränderung wie zuvor beim Fällen, an der Luft blieb, und beim Glühen im Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge eine gelbliche Farbe annahm, welche aber nach dem Erkalten wieder in vollkommnes Weiss überging. Das zurückgebliebene schwarze Manganoxyd gab mit Soda in der Löthrohrflamme auch beim strengsten Reductionsfeuer keinen weissen Beschlag, war also frei von Zinkoxyd.

Zweiter Versuch: Zwei Theile Zinksalz und ein Theil Mangansalz zeigten, eben so behandelt wie im ersten Versuch, dieselben Erscheinungen und es blieb im Rückstand vollkommen schwarzes Manganoxyd. Auch hier war die Trennung vollkommen gelungen.

Dritter Versuch: Ein Minimum Mangansalz, ungefähr ein Gran am Gewicht, und eine halbe Drachme Zinksalz wurden eben so behandelt, wie in den ersten Versuchen. Die Erscheinungen wichen aber hier in der Art ab, dass nach vollendeter Zerstörung die im Tiegel befindliche Masse nicht schwarz sondern dunkelumbrafarbig aussah. Nach erfolgter Trennung und Prüfung, wie in den ersten Versuchen, ergab sich, dass diese Abweichung blos der feinern Vertheilung des Manganoxyds zuzuschreiben sei, denn die Trennung war vollkommen gelungen.

---

2) *Ueber die auflösende Wirkung einiger Salze auf metallisches Zinn.*

Herr Stud. pharm. A. Cludius theilt der Red. über diesen Gegenstand einige Erfahrungen mit, die, obwohl nicht durchaus neu, doch der Aufmerksamkeit nicht unwerth erscheinen.

Der Verf. löste saures schwefelsaures Kali in einem stark verzinnten kupfernen Kessel auf und sättigte dasselbe schnell mit kohlensaurem Kali. Nach beendigter Arbeit erschien die Bodenfläche des Kessels von Zinn entblösst. Die Lauge zur Krystallisation hingestellt, gab Krystalle von reinem zinn- und kupferfreiem schwefelsaurem Kali. Die Mutterlauge aber enthielt alles gelöste Zinn als schwefelsaures Zinnoxydul und gab mit Goldlösung einen schönen Purpur. Kupfer fand sich nicht darin, obgleich die gedachte Salzlösung in einem kupfernen nicht verzinnten Gefässe erhitzt, eine bedeutende Menge Kupfer aufnahm.

Bei ferneren Versuchen über die Wirkung einiger andern Salzlösungen auf metallisches Zinn ergaben sich folgende Resultate:

Als sehr kräftiges Lösungsmittel des Zinns erschien der *Alaun.* Eine Lösung von 1 Theil Alaun in 4 Theilen Wasser durch Sieden in einem zinnernen Gefässe bereitet gab auf Zusatz von Goldlösung sofort einen bedeutenden Niederschlag von Goldpurpur, so wie auch durch Schwefelwasserstoff eine kaffeebraune Fällung darin bewirkt wurde.

Salmiak in vier Theilen Wasser durch mehrfaches Kochen in einem Zinngefässe gelöst, verrieth durch Reagentien einen Gehalt von Zinn, das sich als Oxyd in der Auflösung befand. Auf Zusatz von Goldlösung entstand keine Reaction, wohl aber bildete sich durch Schwefelwasserstoff eine gelbbräunliche Fällung. Metallisches Zink wirkte reducirend auf das gelöste Zinn.

Neutrales weinsaures Kali in einem zinnernen Kessel zur Trockne abgedampft, enthielt Zinn in einer nicht unbedeutenden Menge aufgelöst. Eine vierfach verdünnte Lösung mit Goldchlorid versetzt, gab schnell eine violette Färbung und späterhin einen Niederschlag, wie auch die mit Schwefelwas-

Die Analyse gab $C_5 H_{10} O_6$ = 1 At. Aether ($C_4 H_{10} O$) + 1 At. Kohlensäure ($C O_2$).

Das spec. Gewicht des Dampfes, nach **Dumas's** Methode bestimmt, fand sich zu 4,243. Das spec. Gewicht einer Verbindung von 1 At. Kohlensäure mit 1 At. Aetherdampf zu einem Volumen condensirt, müsste sein 4,104, was nahe genug mit dem gefundenen Resultate übereinstimmt.

---

5) *Darstellung eines reinen arsenik- und eisenfreien Antimons.*

Herr Prof. **Liebig** *) hat folgende ganz einfache und sichere Methode beschrieben, um einen absolut reinen Regulus antimonii zu erhalten. 16. Th. käuflicher Regulus, der indessen frei von Blei sein muss, werden grob geschlagen, mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. trocknem kohlensaurem Natron gemengt und in einem hessischen Tiegel zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse wird eine Stunde lang im Flusse erhalten. Man lässt den Tiegel sodann erkalten, zerschlägt ihn und sondert die Schlacke vom Metall ab. Der erhaltene Regulus wird wieder in grobe Stücken zerschlagen, mit 1 ½ Th. trocknem kohlensaurem Natron gemengt und aufs Neue 1 Stunde lang im Flusse erhalten. Auf die nämliche Weise behandelt man das Metall zum dritten Male mit Zusatz von 1 Th. kohlensaurem Natron. Nach der dritten Schmelzung ist der Regulus absolut frei von Kupfer, Arsenik und Eisen. 16 Unzen käuflicher Regulus geben etwa 15 Unzen gereinigten.

„Es wäre von grossem Nutzen" schliesst Hr. Prof. **Liebig** seine Abhandlung, „wenn sich Fabricanten entschliessen würden, das nach dieser Methode gereinigte Antimon, so wie das mit dem reinen dargestellte Schwefelantimon in den Handel zu bringen; ich glaube vollkommen überzeugt sein zu können, dass kein deutscher Apotheker mehr rohes, d. h. unreines Schwefelantimon in seiner Officin dulden wird, wenn ihm eine Quelle eröffnet ist, sich das Metall im reinsten Zustande zu einem mässigen Preise zu verschaffen."

Die Unkosten betragen auf das Pfund Metall etwa 6 kr., Tiegel und Arbeit ungerechnet.

*) Ann. d. Pharm. Bd. XIX, Heft 1, S. 124.

2) *Ueber die auflösende Wirkung einiger Salze auf metallisches Zinn.*

Herr Stud. pharm. A. Cludius theilt der Red. über diesen Gegenstand einige Erfahrungen mit, die, obwohl nicht durchaus neu, doch der Aufmerksamkeit nicht unwerth erscheinen.

Der Verf. löste saures schwefelsaures Kali in einem stark verzinnten kupfernen Kessel auf und sättigte dasselbe schnell mit kohlensaurem Kali. Nach beendigter Arbeit erschien die Bodenfläche des Kessels von Zinn entblösst. Die Lauge zur Krystallisation hingestellt, gab Krystalle von reinem zinn- und kupferfreiem schwefelsaurem Kali. Die Mutterlauge aber enthielt alles gelöste Zinn als schwefelsaures Zinnoxydul und gab mit Goldlösung einen schönen Purpur. Kupfer fand sich nicht darin, obgleich die gedachte Salzlösung in einem kupfernen nicht verzinnten Gefässe erhitzt, eine bedeutende Menge Kupfer aufnahm.

Bei ferneren Versuchen über die Wirkung einiger andern Salzlösungen auf metallisches Zinn ergaben sich folgende Resultate:

Als sehr kräftiges Lösungsmittel des Zinns erschien der *Alaun*. Eine Lösung von 1 Theil Alaun in 4 Theilen Wasser durch Sieden in einem zinnernen Gefässe bereitet gab auf Zusatz von Goldlösung sofort einen bedeutenden Niederschlag von Goldpurpur, so wie auch durch Schwefelwasserstoff eine kaffeebraune Fällung darin bewirkt wurde.

Salmiak in vier Theilen Wasser durch mehrfaches Kochen in einem Zinngefässe gelöst, verrieth durch Reagentien einen Gehalt von Zinn, das sich als Oxyd in der Auflösung befand. Auf Zusatz von Goldlösung entstand keine Reaction, wohl aber bildete sich durch Schwefelwasserstoff eine gelbbräunliche Fällung. Metallisches Zink wirkte reducirend auf das gelöste Zinn.

Neutrales weinsaures Kali in einem zinnernen Kessel zur Trockne abgedampft, enthielt Zinn in einer nicht unbedeutenden Menge aufgelöst. Eine vierfach verdünnte Lösung mit Goldchlorid versetzt, gab schnell eine violette Färbung und späterhin einen Niederschlag, wie auch die mit Schwefelwas-

Die Analyse gab $C_5 H_{10} O_6$ = 1 At. Aether ($C_4 H_{10} O$) + 1 At. Kohlensäure ($C O_2$).

Das spec. Gewicht des Dampfes, nach Dumas's Methode bestimmt, fand sich zu 4,243. Das spec. Gewicht einer Verbindung von 1 At. Kohlensäure mit 1 At. Aetherdampf zu einem Volumen condensirt, müsste sein 4,104, was nahe genug mit dem gefundenen Resultate übereinstimmt.

---

5) Darstellung eines reinen arsenik- und eisenfreien Antimons.

Herr Prof. Liebig*) hat folgende ganz einfache und sichere Methode beschrieben, um einen absolut reinen Regulus antimonii zu erhalten. 16. Th. käuflicher Regulus, der indessen frei von Blei sein muss, werden grob geschlagen, mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. trocknem kohlensaurem Natron gemengt und in einem hessischen Tiegel zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse wird eine Stunde lang im Flusse erhalten. Man lässt den Tiegel sodann erkalten, zerschlägt ihn und sondert die Schlacke vom Metall ab. Der erhaltene Regulus wird wieder in grobe Stücken zerschlagen, mit 1 ½ Th. trocknem kohlensaurem Natron gemengt und aufs Neue 1 Stunde lang im Flusse erhalten. Auf die nämliche Weise behandelt man das Metall zum dritten Male mit Zusatz von 1 Th. kohlensaurem Natron. Nach der dritten Schmelzung ist der Regulus absolut frei von Kupfer, Arsenik und Eisen. 16 Unzen käuflicher Regulus geben etwa 15 Unzen gereinigten.

„Es wäre von grossem Nutzen“ schliesst Hr. Prof. Liebig seine Abhandlung, „wenn sich Fabricanten entschliessen würden, das nach dieser Methode gereinigte Antimon, so wie das mit dem reinen dargestellte Schwefelantimon in den Handel zu bringen; ich glaube vollkommen überzeugt sein zu können, dass kein deutscher Apotheker mehr rohes, d. h. unreines Schwefelantimon in seiner Officin dulden wird, wenn ihm eine Quelle eröffnet ist, sich das Metall im reinsten Zustande zu einem mässigen Preise zu verschaffen.“

Die Unkosten betragen auf das Pfund Metall etwa 6 kr., Tiegel und Arbeit ungerechnet.

*) Ann. d. Pharm. Bd. XIX, Heft 1, S. 124.

2) *Ueber die auflösende Wirkung einiger Salze auf metallisches Zinn.*

Herr Stud. pharm. A. Cludius theilt der Red. über diesen Gegenstand einige Erfahrungen mit, die, obwohl nicht durchaus neu, doch der Aufmerksamkeit nicht unwerth erscheinen.

Der Verf. löste saures schwefelsaures Kali in einem stark verzinnten kupfernen Kessel auf und sättigte dasselbe schnell mit kohlensaurem Kali. Nach beendigter Arbeit erschien die Bodenfläche des Kessels von Zinn entblösst. Die Lauge zur Krystallisation hingestellt, gab Krystalle von reinem zinn- und kupferfreiem schwefelsaurem Kali. Die Mutterlauge aber enthielt alles gelöste Zinn als schwefelsaures Zinnoxydul und gab mit Goldlösung einen schönen Purpur. Kupfer fand sich nicht darin, obgleich die gedachte Salzlösung in einem kupfernen nicht verzinnten Gefässe erhitzt, eine bedeutende Menge Kupfer aufnahm.

Bei ferneren Versuchen über die Wirkung einiger andern Salzlösungen auf metallisches Zinn ergaben sich folgende Resultate:

Als sehr kräftiges Lösungsmittel des Zinns erschien der *Alaun.* Eine Lösung von 1 Theil Alaun in 4 Theilen Wasser durch Sieden in einem zinnernen Gefässe bereitet gab auf Zusatz von Goldlösung sofort einen bedeutenden Niederschlag von Goldpurpur, so wie auch durch Schwefelwasserstoff eine kaffeebraune Fällung darin bewirkt wurde.

Salmiak in vier Theilen Wasser durch mehrfaches Kochen in einem Zinngefässe gelöst, verrieth durch Reagentien einen Gehalt von Zinn, das sich als Oxyd in der Auflösung befand. Auf Zusatz von Goldlösung entstand keine Reaction, wohl aber bildete sich durch Schwefelwasserstoff eine gelbbräunliche Fällung. Metallisches Zink wirkte reducirend auf das gelöste Zinn.

Neutrales weinsaures Kali in einem zinnernen Kessel zur Trockne abgedampft, enthielt Zinn in einer nicht unbedeutenden Menge aufgelöst. Eine vierfach verdünnte Lösung mit Goldchlorid versetzt, gab schnell eine violette Färbung und späterhin einen Niederschlag, wie auch die mit Schwefelwas-

serstoff geschwängerte Lösung eine geringe kaffeebraune Fällung hervorbrachte. Das Zinn befand sich also als Oxydul in der Lösung.

Aehnlich verhielt sich *Boraxweinstein*, der in einem zinnernen Kessel bereitet war. Die Lösung verrieth ebenfalls bemerkenswerthe Spuren von gelöstem Zinnoxydul, das durch Goldlösung und Schwefelwasserstoff angezeigt wurde.

Essigsaures Kali nahm ebenfalls Spuren von Zinnoxydul auf.

Schwefelsaure Talkerde, schwefelsaures Natron, salpetersaures Kali, so wie einfach schwefelsaures Kali verhielten sich indifferent gegen Zinn.

Vorstehende Thatsachen liefern uns also den Beweis, dass vorzugsweise manche Kalisalze, sowohl saure als neutrale, das Zinn aufzulösen vermögen. Der Salmiak weicht insofern von den übrigen Salzen ab, dass er das Zinn im Zustande des *Oxyds* auflöst, wogegen die Kalisalze dasselbe nur als *Oxydul* aufgelöst enthalten.

---

3) *Notiz über Wachsbleicherei*

von

Dr. L. F. Bley in Bernburg.

Ein gewisser Thunberg hat in der Basse'schen Buchhandlung in Quedlinburg eine „Anweisung zur Wachsbleicherei" 1834 erscheinen lassen, in welcher ausser dem gewöhnlichen Verfahren einige neuere Methoden mitgetheilt sind.

So eine von Righini empfohlene Methode der Bleichung mittelst Salpetersäure, indem man Wachs mit verdünnter Salpetersäure kochen, darauf waschen, der Luft aussetzen und trocknen soll. Ich habe dieses Verfahren geprüft, es aber nicht praktisch gefunden, weil das Wachs zwar Anfangs eine weissere Farbe zeigte, welche indess schon beim Liegen an der Luft ins Graugelbe übergeht.

S. 15 dieses Schriftchens findet sich eine Vorschrift, welche dahin gehet, das Bienenwachs in einem geräumigen verzinnten Kessel zu schmelzen, sodann schnell siedendes Wasser zuzumischen, umzurühren, eine Stunde lang kochen zu lassen und diese Operation einige Male zu wiederholen, dann das ge-

schmolzene Wachs mit sehr verdünnter Chlornatronlauge zu übergiessen und diese noch ein Mal zu erneuen. Allerdings wurde auf diese Weise ein ziemlich schön weisses Wachs erhalten, welches jedoch dem gebleichten Scheibenwachse des Handels an Weisse nicht ganz gleich kam. Leider war aber auch diese weisse Farbe nicht dauernd und hielt nur so lange an, als noch Wasser beim Wachse sich befand, nach dem Ausschmelzen desselben und Trocknen an der Luft stellte sich eine schmuziggraue Farbe ein; auch schien das Wachs sonst in seinen Eigenschaften verändert, war bröcklich und nahm nicht wieder die vorige Beschaffenheit an. — Noch ungünstiger aber fiel ein Versuch mit Chlorkalk, statt des Chlornatrons aus. — So zeigen sich auch diese Vorschriften nicht bewährt. —

---

4) *Kohlensäureäther.*

Die Entdeckung dieser merkwürdigen Verbindung verdankt man Herrn Dr. Ettling*). Lässt man nach seinen Versuchen Kalium oder Natrium auf wasserfreien Oxaläther einwirken, so erhält man eine rothe harzähnliche in Alkohol, Aether und Wasser auflösliche Masse und neben dieser eine ätherische, sehr wenig flüchtige Flüssigkeit, den Kohlensäureäther. Zugleich entwickelt sich Kohlenoxydgas welchem Wasserstoffgas oder ein Kohlenwasserstoff beigemengt ist. Der Aether scheidet sich ab, wenn man die syrupartige Masse, welche durch die Einwirkung des Kalium's auf den Oxaläther entsteht, mit Wasser vermischt. Im gereinigten Zustande ist er farblos, leichtflüssig, siedet bei 125—126° C., besitzt bei 19° C. ein spec. Gew. von 0,975, brennt schwierig mit blauer Flamme, schmeckt brennend gewürzhaft und besitzt einen dem des Oxaläthers entfernt ähnlichen erfrischenden Geruch. Mit einer weingeistigen Auflösung von Kali erwärmt, trübt sich das Gemisch und es setzt sich ein weisser voluminöser Niederschlag ab, welcher auf Zusatz von Wasser sich zu öligen Tropfen vereinigt. Setzt man dann eine Säure zu, so entsteht ein starkes Aufbrausen von Kohlensäure. In der neutralisirten Flüssigkeit ist weder Kleesäure noch Ameisensäure zu entdecken.

*) Ann. d. Pharmacie Bd. XIX, Heft 1, S. 17.

Die Analyse gab $C_5\ H_{10}\ O_8$ = 1 At. Aether ($C_4\ H_{10}\ O$) + 1 At. Kohlensäure ($C\ O_2$).

Das spec. Gewicht des Dampfes, nach Dumas's Methode bestimmt, fand sich zu 4,243. Das spec. Gewicht einer Verbindung von 1 At. Kohlensäure mit 1 At. Aetherdampf zu einem Volumen condensirt, müsste sein 4,104, was nahe genug mit dem gefundenen Resultate übereinstimmt.

---

5) Darstellung eines reinen arsenik- und eisenfreien Antimons.

Herr Prof. Liebig*) hat folgende ganz einfache und sichere Methode beschrieben, um einen absolut reinen Regulus antimonii zu erhalten. 16. Th. käuflicher Regulus, der indessen frei von Blei sein muss, werden grob geschlagen, mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. trocknem kohlensaurem Natron gemengt und in einem hessischen Tiegel zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse wird eine Stunde lang im Flusse erhalten. Man lässt den Tiegel sodann erkalten, zerschlägt ihn und sondert die Schlacke vom Metall ab. Der erhaltene Regulus wird wieder in grobe Stücken zerschlagen, mit 1 ½ Th. trocknem kohlensaurem Natron gemengt und aufs Neue 1 Stunde lang im Flusse erhalten. Auf die nämliche Weise behandelt man das Metall zum dritten Male mit Zusatz von 1 Th. kohlensaurem Natron. Nach der dritten Schmelzung ist der Regulus absolut frei von Kupfer, Arsenik und Eisen. 16 Unzen käuflicher Regulus geben etwa 15 Unzen gereinigten.

„Es wäre von grossem Nutzen“ schliesst Hr. Prof. Liebig seine Abhandlung, „wenn sich Fabricanten entschliessen würden, das nach dieser Methode gereinigte Antimon, so wie das mit dem reinen dargestellte Schwefelantimon in den Handel zu bringen; ich glaube vollkommen überzeugt sein zu können, dass kein deutscher Apotheker mehr rohes, d. h. unreines Schwefelantimon in seiner Officin dulden wird, wenn ihm eine Quelle eröffnet ist, sich das Metall im reinsten Zustande zu einem mässigen Preise zu verschaffen.“

Die Unkosten betragen auf das Pfund Metall etwa 6 kr., Tiegel und Arbeit ungerechnet.

*) Ann. d. Pharm. Bd. XIX, Heft 1, S. 124.

„Es ist bekannt, dass man bei der Fabrication der Schriftgiesserlettern die Dämpfe des schmelzenden Metalls fürchtet, indem die Arbeiter durch eine lange Erfahrung ihre Schädlichkeit erkannt haben. Das Einathmen der metallischen Dämpfe hat die Erscheinung aller Symptome einer Arsenikvergiftung zur Folge, und gewiss ist der Arsenikgehalt des käuflichen Antimons die wichtigste Ursache dieser Nachtheile."

„Wenn der Preis des arsenikfreien Metalls nicht unverhältnissmässig hoch gestellt wird, so ist wahrscheinlich, dass es auch für diese Anwendung Eingang und Absatz findet. Wenn der Fabricant von Schriftgiesserlettern ein Mal das reine Metall zu seiner Metallmischung angewendet hat, so wird er schwerlich wieder zu den unreinen zurückkehren, denn die mit reinem Metall dargestellte Composition giesst sich reiner, schärfer und glatter, die Lettern sind von gleicher Härte und bei weitem weniger leicht der Zerstörung durch die Einwirkung der Luft ausgesetzt."

---

6) *Bereitung eines schönen Saftgrüns.*

Nach Stickel*) ist die einfachste Bereitungsweise dieser Farbe folgende:

Achtzehn Pfund noch grüner zu Anfang Septembers gesammelter Kreuzbeeren lässt man mit gleichviel Wasser zwei Mal aufwallen und auspressen. Der durch 24stündige Ruhe geklärte Saft wird noch ein Mal durch ein wollenes Tuch geseihet und alsdann in einem blanken kupfernen Kessel zur Honigdicke verdampft. Unter stetem Umrühren setzt man nun 9 Loth gepülverten Alaun hinzu, so dass auf 1 Pfund der dicklichen Flüssigkeit zwei Loth Alaun kommen, und fährt mit der Abdampfung so lange fort, bis sich die Oberfläche mit einer Haut zu überziehen anfängt. Die Masse nimmt hierbei leicht, aller Vorsicht ungeachtet, einen Stich ins Gelbbraune an und liefert dann ein geringes Product. Diess kann dadurch vermieden werden, dass dem dicklichen Safte 1½ bis 2 Quentchen einer zuvor mit Wasser verdünnten Indigoauflösung (aus 1 Th. feinstem Indigo mit 8 Th. Schwefelsäure bereitet) tropfenweise unter beständigem Umrühren beigemischt wird, worauf die bräunlich-

*) Pharmaceutisch-chemische Untersuchungen u. s. w.

gelbe Farbe des Saftes verschwindet und in die schönste rein dunkelgrüne übergeht. Das Abdampfen wird nun noch so lange fortgesetzt, bis einige auf eine kalte Fläche gebrachte Tropfen die trocknen Finger nicht färben, hierauf der noch warme Saft in starke Rindsdärme gefüllt und diese, wohl verbunden, Anfangs bei Sonnenwärme, später mittelst Ofenwärme, zur vollkommenen Trockniss gebracht. Die Menge des so bereiteten Saftgrünes betrug 3 3/4 Pfund; das Saftgrün hatte die erforderliche Farbe im schönsten Grade, wurde an der Luft nicht feucht und zeigte auf Papier aufgetragen, einen gummiähnlichen Glanz.

---

7) *Verhalten des Copals zu Ricinusöl.*

Nach Stickel löst das Ricinusöl den Copal *) auf. Die in der Wärme bereitete Lösung ist klar, reingelb und zähe. Mit heissem Alkohol lässt sie sich verdünnen, scheidet aber nach dem Erkalten den Copal wieder theilweise aus. Aether löst die erkaltete Auflösung in allen Verhältnissen auf, lässt aber nach längerer Ruhe den Copal gleichfalls theilweise fallen.

Dammarharz löst sich gleichfalls in Ricinusöl, in geringerem Grade Mastix und Sandarak. Bernstein, Schelllack und Drachenblut werden nicht merklich angegriffen.

---

8) *Bereitung von doppeltkohlensaurem Natron.*

Dr. Mohr **) empfiehlt als die beste Methode zur Bereitung dieses Salzes die Vorschrift der schwedischen Pharmacopöe, nach welcher ein Gemenge von trocknem und krystallisirtem kohlensaurem Natron mit kohlensaurem Gase gesättigt wird, wendet diese Salze aber zu gleichen Theilen an.

Er füllte dieses Gemenge in eine 2 Fuss lange und 1½ Zoll weite Glassröhre und liess das kohlensaure Gas an einer Seite einströmen und vermittelst einer abwärts gehenden Röhre an der andern Seite in Kalkwasser treten. Die durchgehenden Blasen trüben das Kalkwasser nicht, es wird alle Kohlensäure, selbst bei sehr rascher Entwickelung derselben, verschluckt. Die Röhre erhitzt sich an dem Ende, wo das Gas eintritt, die F

*) Die Sorte ist nicht näher bezeichnet. D. H.

**) Ann. d. Pharm. Bd. XIX, 1.

schreitet allmählig weiter fort nach dem andern Ende, bis alles in doppeltkohlensaures Salz verwandelt ist.

Diese Methode möchte vorzüglich für die Darstellung im Grossen sehr zu empfehlen sein. Der Verf. erinnert daran, dass eine der Eufeler Mofetten hinreichen würde, den Bedarf von ganz Europa an diesem Salze zu liefern.

---

9) *Das neue Metall, Don,* *)

ist nach den Versuchen von J. D. Smith **) nichts als ein Gemenge von Thonerde mit etwas Eisenoxyd.

---

10) *Darstellung des Jodoform's.*

Diesen von Serullas entdeckten und als Jodkohlenwasserstoff beschriebenen Körper erhält man nach Dr. Mohr ***) sehr leicht durch Erwärmen von Jodlösung in Weingeist mit wässriger Lösung von kohlensaurem Kali. 1 Drachme Jod, 50 Gran kohlensaures Kali, ½ Dr. Weingeist, 3 Dr. Wasser gaben 6½ Gr. trocknes Jodoform.

---

11) *Ueber das Fuselöl des Jenaischen Weins*

theilt Stickel in seinen „Pharmaceutisch-chemischen Untersuchungen" u. s. w. die Resultate einiger Versuche mit, die wir im Auszuge hier folgen lassen.

Die Weinhefe wird, wenigstens in unsern Gegenden, meist nur als Viehfutter angewendet, obgleich sich daraus noch viel Spiritus gewinnen lässt, so dass 40 Maass Weinhefe, einer zweimaligen Destillation unterworfen, eine Ausbeute von 4 Maass vierzigprocentigem Weingeist lieferten. Nur ein Umstand wirkt hierbei hindernd auf die allseitige Benutzung dieses Weingeistes ein, das in ihm reichlichst vorkommende *Fuselöl.* Ich habe bei der Destillation von drei Butten Weinhefe zwei Quenten dieses, auf der Oberfläche des Weingeistes sich ablagernden Fuselöls abscheiden können; eine grosse Menge,

*) [illegible] J. B[illegible] 336.
**) M[illegible]als Octbr. 1836.
***) [illegible]XIX, Hft. 1.

wenn erwogen wird, dass ausser diesem ein wahrscheinlich viel grösseres Gewicht davon in dem erhaltenen Weingeist an und für sich schon aufgelöst angenommen werden kann.

Da es nun bei dem jetzigen Zustand der durch Dampf betriebenen Branntweinbrennereien immer schwieriger wird, genug Fuselöl aus Getreide oder Kartoffeln zu chemischem Bedarf zu bekommen, so benutzte ich die aus Weinhefe bekommenen 2 Quenten hauptsächlich, um die Eigenschaften desselben mit den schon bekannten des Korn- und Kartoffelfusels zu vergleichen.

Das *aus der Hefe des Jenaischen Weins erhaltene Fuselöl* ist dickflüssig und scheidet bei — $3\frac{1}{2}$ ° R. sehr viele Stearopten aus. Es hat eine lichtbraune, nach kurzer Zeit ins Dunkelbraune übergehende Farbe, sein Geschmack ist höchst widrig, ja fast kaum erträglich, erregt heftiges und lange andauerndes Kratzen auf der Zunge und im Schlunde; der Geruch ist weniger unangenehm, und am besten mit dem des Rennthierkäses vergleichbar, besonders dann, wenn es mit vielem Weingeist vermischt worden ist (vier Tropfen einem Sperling eingegeben, versetzten diesen in grosse Unruhe und Lebhaftigkeit, schadeten aber sonst nichts); specifisches Gewicht = 0,856. Frisch röthet es das Lackmuspapier nicht, aber stark nach einem Jahre. Auf Papier getröpfelt, bringt es Fettflecken hervor, die nur durch anhaltendes Erwärmen entweichen, umgeschüttelt schäumt es nicht, in *Wasser* ist es nicht löslich, aber leicht in allen Verhältnissen in *Alkohol* und *Aether.* Wird der alkoholischen Lösung Wasser zugemischt, so entsteht eine starke milchige, bleibende Trübung. Von *Aetzkali wird es nicht gelöst und bildet damit keine Seife* *). Gleiche Theile Weinhefenfusel und concentrirte Aetzkalilösung in einer nach unten geschlossenen Glasröhre vermischt, und über der Spirituslampe erhitzt, lassen mit dem beginnenden Kochen eine starke Detonation wahrnehmen, welche die Hälfte der Mischung aus der Glasröhre mit sich fortschleudert. Wird die zurückbleibende Flüssigkeit wieder bis zum Sieden erhitzt, so findet dasselbe Phänomen Statt, und diess kann man so lange wahr-

*) Dieses widerspricht der von Aubergier angegebenen Eigenschaft, dass das Fuselöl des Weines mit Aetzkali eine feste in Wasser lösliche Halbseife bilde.

nehmen, als noch Flüssigkeit genug in der Röhre vorhanden ist. — Mit *Ammoniak* geht der Weinfusel eine linimentartige Verbindung ein. *Aetzbaryt* und *Jodkalium* bringen keine Veränderungen hervor. Die alkoholische Lösung mit *salpetersaurem Silberoxyd* vermischt und dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird schnell durch röthliche Wölkchen getrübt. *Essigsäure* löst das Oel nicht; *Salpetersäure* zeigt keine besonderen Erscheinungen; wenig concentrirte *Schwefelsäure* zugemischt, verhält sich ebenso, grössere Dosen färben aber das Oel schön dunkelcarmoisinroth. Im Platinlöffel bis zur Entzündung erhitzt, verbrennt es mit dunkelgelbrother Farbe, ohne von Zeit zu Zeit zu verlöschen und ohne allen Rückstand. Erwärmt wirkt es lösend auf Schwefel und Harze ein. Mit *Jod* vermischt und über die Weingeistflamme gebracht, entwickelt sich ein ganz eigenthümlicher weinartiger Geruch. Detonation erfolgt mit Jod nicht.

Das aus *Weinhefe gewonnene Fuselöl* verglichen mit den bekannten Eigenschaften des *Kornfusels*, unterscheidet sich von letzterem durch den noch widrigern Geschmack, durch die dunklere Farbe, grösseres specifisches Gewicht — denn das des Kornfusels ist nur = 0,835 — und besonders dadurch, dass es mit Aetzkali keine Seife bildet. —

Von dem *Kartoffelfusel* weicht es ab, durch seine ebenfalls dunklere Farbe und noch grösseres specifisches Gewicht. Geschüttelt schäumt es nicht, wie dieses, und verlöscht nicht, wenn es angezündet wird. Nicht weniger unterscheidet es sich durch seine Unlöslichkeit in Essigsäure, und dadurch, dass es von Aetzkali nicht einmal aufgelöst wird, während Kartoffelfusel in diesem leicht löslich ist. Sehen wir nun auf *die* Eigenschaft des Kornfusels zurück, mit Aetzkali feste Seife zu bilden, so folgt daraus, dass Aetzkali als das beste Unterscheidungsmittel für die drei genannten Fuselöle anzunehmen ist.

In dieser also nachgewiesenen wesenhaften Selbstständigkeit des Weinhefenfusels finden wir einen giltigen Beitrag für die schon von Aubergier, Berg, Brandes, Dulk, Göbel, Hennsmann, Moldenhaver und Scholz *) wie-

*) Annal. de chim. et phys. XIV, S. 210. — Pharmac. Zeitung 1833. N. 23. — F. Ph. Dulk, Handb. d. Chemie II, S. 167. — Schweig-

derholt aufgestellte Behauptung, *dass in den verschiedenen geistigen Flüssigkeiten ein verschiedenes Fuselöl enthalten sei;* und dass wir, soweit die jetzigen Forschungen hierüber gehen, ein Fuselöl des Korns, der Kartoffeln, der Weinhefe oder des Weines, Rums, Aracks, der Karotten und Runkelrüben anzunehmen genöthigt seien. Auch bei Prüfung der aus Aepfelwein sich ablagernden Hefe auf Spiritusgehalt habe ich die Existenz eines durch lieblichen Geruch sich auszeichnenden Fuselöls wahrgenommen, das ich aber, der geringen Menge halber, nicht genau kennen lernen konnte. Auch Branntwein aus Queckenwurzeln dargestellt, entwickelt einen eigenthümlichen, von Kornfusel abweichenden Geruch.

Für die Anwendung des aus Weinhefe gewonnenen Spiritus war nun nach Obigem auf die Entfernung des darin enthaltenen Fuselöls Bedacht zu nehmen. Nach den zur Entfuselung überhaupt vorgeschlagenen Mitteln vermischte ich einen Theil des beschriebenen Weinfusels mit Alkohol, verdünnte die Lösung mit Wasser, und erhielt mit nachstehenden Körpern folgende Resultate:

Milch, Kochsalz und *Sägespähne*, empfohlen von Wilke *), entfernten den Fuselgeruch nicht; *Mandelkleie* nach Mayr **) zeigte sich gleichfalls unwirksam; *Mangansäure* und *mangansaures Kali*, dessen Wirkung sich auf Oxydation des Fuselöls gründen soll ***), waren erfolglos.

Aetzkali bringt durchaus keine Geruchsveränderung hervor; es scheint daher das von Göbel †) hierfür vorgeschlagene Gemenge von Aetzkali und Kohle, mehr wegen des *Kohlen-* als *Aetzkaligehalts* in Anwendung kommen zu können. *Gebrannter Kaffee* entfernt den Fuselgeruch, in sofern sein eigenthümliches Aroma vorherrscht, wird aber eben dadurch zur Entfuselung unbrauchbar. *Chlorwasser* versagt hier seine specifische Wirkung. *Alaunpulver*, nach Moldenhaver ††)

ger's Journ. LXIII, S. 225. — Geiger's Magaz. XXXI, S. 222. — Buchner's Rep. XXIX, S. 484. — B. Scholz, Lehrbuch der Chemie II, S. 423.

*) Pharmac. Centralblatt 1832. S. 794.

**) Brandes Arch. XXXII, S. 249.

***) Schweigg. Journ. LX, S. 139.

†) - - LXIII, S. 225.

††) Geiger's Mag. XXXI, S. 222.

und *Olivenöl* scheinen schon mehr einzuwirken, doch ist die Aeusserung beider Körper nicht so auffallend und namentlich das nöthige Schütteln des fuselhaltigen Weingeistes mit Baumöl nicht so praktisch, als dass sie empfohlen werden könnten. Am wirksamsten zeigten sich auch hier wieder die schon allgemein anerkannten *Chlorkalk* *), *Holzkohle* und vor Allem *Thierkohle.*

---

12) *Organische Chemie.*

(L'Institut 4ème année No. 178.)

In einer der letzten Sitzungen der Pariser Akademie theilte Herr Pelouze die Resultate der verschiedenen Untersuchungen mit, die er neuerdings im Verein mit Herrn Prof. Liebig angestellt hatte.

1) *Aetherisches Oel des Weins.* Seit langer Zeit schon hatte man ein eigenthümliches Princip in dem Wein vermuthet, welches man als die Ursache des im gewöhnlichen Leben „Blume des Weins" genannten Geruches annahm; dieses Princip war jedoch bis jetzt allen Nachforschungen entgangen. Seine Entdeckung ist der Gegenstand dieser ersten Mittheilung. Dieses Princip ist ein ätherisches Oel, ganz den übrigen gleichend; und sein Geruch, je nach seiner Dichtigkeit, genau der eines alten Weins; seine chemischen Eigenschaften trennen es jedoch von der Classe der ätherischen Oele. In Bezug auf seine Zusammensetzung wirft dieses Product ein neues Licht auf die organische Chemie, indem es das erste wohl erwiesene Beispiel von der Existenz eines wirklichen Aethers liefert, der in dem Gährungsprocesse, und ohne Zuthun des Chemikers gebildet wird. Dieser Aether ist aus einem Atom Schwefeläther und einem Atom einer neuen Säure zusammengesetzt, für welche die Herren Liebig und Pelouze den Namen Oenanthiksäure vorschlagen, und die aus C_{14} H_{26} O_2 besteht. Die Dichtigkeit ihres Dampfes ist die des Ameisen- und des Essigäthers. Die Säure hat das Ansehen eines fetten Oels, und krystallisirt bei + 13°, sie enthält im freien Zustande 1 Atom Wasser, das sie jedoch bei der Destillation verliert. Bringt man sie mit Schwefeläther

*) Trommsd. N. Journ. I, S. 145.

zusammen, so kann man die Oenanthiksäure leicht wieder daraus darstellen *).

2) *Honigsteinsäure.* Zur Bestimmung der Zusammensezzung der Honigsteinsäure stellten diese beiden Chemiker einige analytische Untersuchungen über ihre Verbindung mit Silberoxyd an, wodurch sie zu dem Schlusse gelangten, dass diese Säure als eine Wasserstoffsäure betrachtet werden kann, und ihre Versuche bestätigen in dieser Hinsicht die Ansichten Herrn Dulong's über die Kleesäure.

Das im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete honigsteinsaure Silber enthält Wasserstoff, den es nur erst bei 180° in der Form von Wasser verliert, wobei es zugleich seine Farbe verändert. Es giebt kein einziges Silbersalz, welches eine solche Erscheinung zeigte; denn alle sind wasserfrei. Bei diesem besondern Falle scheint die Bildung von Wasser von einer Reduction des Oxyds, und nicht von einer blossen Verflüchtigung von Wasser herzurühren, welches schon vorher in dem Salze vorhanden gewesen wäre.

Nach den bekannten Analysen enthält die Honigsteinsäure 3 Atome Sauerstoff; jene beiden Chemiker sind jedoch der Meinung, dass sie 4 Atome Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff enthält, und dass dieser Wasserstoff in die Zusammensetzung aller honigsteinsauren Salze mit eingehe, mit Ausnahme des bis zu 180° erhitzten Silbersalzes, so dass demnach dieses letztere eine Verbindung von metallischem Silber mit dem Radical einer Wasserstoffsäure darstellt.

3) *Schwammzucker.* Man hatte bis jetzt drei wohl unterschiedene Arten von Zucker angenommen; gleichwohl war die eine dieser Zuckerarten, der Schwammzucker, nur sehr wenig noch untersucht worden. Die Herren Liebig und Pelouze analysirten deswegen ganz reinen und gut krystallisir-

*) Dieses ätherische Oel, welches bei der Destillation der Weine übergeht, ist im rohen Zustande grasgrün, nach der Rectification farblos. Es ist dasselbe in obiger Mittheilung als das sogenannte Weinbouquet bezeichnet, was wohl nicht ganz richtig ist. Herr Prof. Liebig, dessen Güte ich eine Probe dieses seltenen Körpers verdanke, erklärt dasselbe vielmehr in seinem Schreiben als die Ursache des allen Weinen gemeinschaftlichen eigenthümlichen Geruches. Die sogenannte Blume dagegen ist meist wechselnder Natur, und fehlt in manchen Weinen. Erdmann.

ten Zucker von Cantharellus merulius und Clavaria corraloides, und fanden, dass diese Substanzen nichts anderes als Mannazucker sind, dessen Eigenschaften sie übrigens auch besitzen. Herr Malagutti kam früher auch schon bei der Untersuchung einer aus einer anderen Schwammart erhaltenen zuckerartigen Substanz, auf diese Ansichten, nur erlaubte ihm die geringe Menge der zu seiner Verfügung stehenden Substanz nicht, aus seinen Untersuchungen ein entscheidendes Resultat zu ziehen.

Eine Probe Zucker, aus Mutterkorn gewonnen, welches einige Naturforscher als eine Art von Schwamm annehmen, hatte gleichfalls die Zusammensetzung und Eigenschaften des Mannazuckers.

4) *Essigsäure.* Die noch unerklärte Bildung des Holzgeistes veranlasste jene beiden Chemiker, einige Versuche anzustellen, um ihn vielleicht durch Zersetzung der Essigsäure zu erhalten. Sie glückten nicht, allein sie machten dabei die merkwürdige Beobachtung, dass die Essigsäure, ohne in Berührung mit einer Base zu sein, sich bei der Temperatur der Rothglühhitze gänzlich in Kohlensäure und Aceton zersetzt. Letztere Substanz erhält man hierbei mit einer Leichtigkeit und in einer solchen Menge, dass diese Darstellungsweise allen andern vorzuziehen ist.

5) *Wirkung des Chlors auf das Kirschlorbeeröl.* Wirkt feuchtes Chlor auf Bittermandelöl ein, so bildet es einen krystallisirten, neutralen Körper, den man als aus einem Atom Benzoësäure und zwei Atomen Benzoïlwasserstoff zusammengesetzt betrachten kann; und jene beiden Chemiker haben gefunden, dass das Kirschlorbeeröl sich auf gleiche Weise verhält, und dass die Zusammensetzung der krystallinischen Substanz, welche sich unter den nämlichen Umständen bildet, eben so ist.

6) *Fette Körper.* Hinsichtlich der wichtigen Frage über die fetten Körper war durch die Arbeiten des Herrn Chevreul bedeutendes Licht verbreitet worden; und so wissen wir, dass das Stearin, und einige andere neutrale fette Substanzen, sich, unter Mitwirkung eines Alkali's, in eine eigenthümliche Substanz, das Glycerin, und in Säuren umwandeln. Sind nun diese Substanzen das Product der Verwandtschaft der Base zu dem Stearin, oder sind sie alle schon vorher gebildet da? In

diesem letzteren Falle würden die neutralen fetten Körper einer gewissen Reihe von zusammengesetzten Aethern analog sein.

Die Herren Liebig und Pelouze bereiteten und analysirten mit der grössten Sorgfalt vollkommen reines Stearin. Seine Zusammensetzung bestätigt in jeder Hinsicht die Ansichten Herrn Chevreul's über die Natur dieser Classe von Körpern, und ihrer Analogie mit den Aethern. Das Stearin ist der Glycerinschwefelsäure analog; es enthält 1 Atom wasserfreies stearinsaures Glycerin, und 1 Atom wasserhaltige Stearinsäure, das heisst, sie hat die Zusammensetzung der Weinsäuren. So hat auch Herr Chevreul schon seit längerer Zeit die Beobachtung gemacht, dass diese Substanz die kohlensauren Salze in doppeltkohlensaure verwandelt, indem sie sich der Hälfte ihrer Base bemächtiget; und die erwähnten Chemiker haben dargethan, dass unter diesen Umständen sich eine neue Classe von Salzen bildet, die stearoglycerinsauren Alkalien.

---

13) *Schleimäther.*

(L'Institut 4ème année No. 176.)

In einer Abhandlung des Herrn Malagutti, worin er sich auf eine frühere über den Schleimäther bezieht, giebt derselbe an, dass er ein neues Salz entdeckt habe, dem er den Namen schleimsaures Monohydrat des Methylens (mucate de monohydrate de méthylène) giebt.

Zur Darstellung dieses neuen Salzes schlug der Entdekker denselben Weg, wie zur Bereitung des Schleimäthers ein, indem er statt Alkohols Holzgeist nahm. Folgendes sind die Eigenschaften desselben:

Es ist fest, krystallinisch, farblos, nicht flüchtig und geschmacklos; man kann es in Wasser wie in Alkohol krystallisirt erhalten, und seine Krystallform ist nicht so gut ausgesprochen, wie die des Schleimäthers. Die aus einer alkoholischen Auflösung erhaltenen Krystalle zeigen unter dem Mikroskope die Form von Blättchen und rechteckigen Prismen. Die aus einer wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle haben die Form von sechsseitigen Säulen, welche von einem Prisma mit rhombischer Grundfläche herzurühren scheinen.

Einer höhern Temperatur ausgesetzt, verhält es sich nicht ie der Schleimäther; denn es zersetzt sich vor dem Schmeln, und diese Zersetzung, welche sich durch das Entbinden ier schwarzen, ölartigen Substanz ankündigt, beginnt bei + 30 C. Bei + 174° C. verwandelt sich die Masse in eine hwarze Flüssigkeit, die sich aufbläht, und kohlenstoffhaltige ise entbindet. Auch hinsichtlich der Löslichkeit findet noch ı Unterschied zwischen dem Schleimäther und dem schleimaren Methylen Statt. Das Methylensalz ist nur in äusserst ringer Menge in siedendem Alkohol löslich, denn ein Theil sselben erfordert zu seiner Lösung 200 Theile siedenden Alhols (von 0,814), und beim Erkalten schlägt es sich beinahe ınz in Gestalt eines krystallinischen Pulvers wieder nieder, gegen ist es sehr löslich in siedendem Wasser, doch beim rkalten schlägt es sich daraus auch theilweise wieder nieder. ie Dichtigkeit der aus der alkoholischen Lösung erhaltenen rystalle beträgt bei + 20° 1,48, und die der aus der wässegen Lösung erhaltenen bei derselben Temperatur 1,53.

Das Mittel aus zwei Analysen gab für die Zusammentzung dieses neuen Salzes:

Kohlenstoff	40,7
Wasserstoff	5,9
Sauerstoff	53,4,

ıd die hieraus berechnete Formel ist: $C_{16}\ H_{14}\ C_8$.

Der Entdecker bemerkt zuletzt noch, dass diese Zusamensetzung das bestätigt, was er durch die Analyse des Schleimhers hat beweisen wollen, nämlich, dass unter der gewöhnhen Formel ($C_{12}\ H_{16}\ O_8$) die wasserhaltige Schleimsäure ı verstehen sei.

---

4) *Veränderung des Gusseisens durch das Meerwasser.*

(L'Institut 4eme année. No. 176.)

In einer der letzten Sitzungen der Pariser Akademie theilte err Eudes-Deslongchamps einige Notizen über die Verıderung mit, die das Gusseisen erleidet, wenn es eine Reihe ın Jahren im Meere liegt.

Es betreffen diese die mineralogische und chemische Unrsuchung der bei Saint-Vaast-la-Houge aufgefundenen Ka-

nonenkugeln, die von den Schiffen herrühren, welche der Admiral Tourville zu verbrennen oder scheitern zu lassen genöthigt war, als die unter seinen Befehlen stehende französische Flotte, nach einem gegen die vereinigte englische und niederländische Flotte eingegangenen Gefechte, den 29. Juli 1692, jene berüchtigte Niederlage erlitt. Beim ersten Anblick scheinen diese Kugeln keine Veränderung erlitten zu haben, allein sie haben mehr als zwei Drittel ihres Gewichts verloren, und man kann sie mit einem Messer und andern Instrumente leicht ritzen und schneiden; sie sind in Graphit (Kohlenstoffeisen) übergegangen, das mit einer gewissen Menge einer eisenhaltigen Chlorverbindung untermischt ist; metallisches Eisen enthalten sie nicht mehr, und wirken durchaus nicht auf die Magnetnadel.

Zur analytischen Chemie.

I.

Chemische Untersuchung einiger Eisensauen von der Oberhütte bei Eisleben,

vom

Berg-Probirer Heine.

Diejenigen Metallmassen, welche sich beim Schmelzen der Schiefern über Schachtöfen neben den Schwefelmetallen und Schlacken bilden und welche manchem Roheisen nicht unähnlich sind, nennt man im Mannsfeldischen „Eisensauen."

Der Name mag ihnen wohl deshalb gegeben worden sein, weil sie häufig die Oefen so sehr verunreinigen (versauen) und zu einer solchen Höhe auf dem Sohlsteine anwachsen, dass der Ofen nicht mehr von ihnen gereinigt werden kann, sondern ausgeblasen werden muss. Ein Theil der sich bildenden Eisensauen gelangt zugleich mit den Schwefelmetallen und Schlacken durch das Auge in den Heerd und setzt sich hier seiner grösseren specifischen Schwere wegen zu Boden, ein anderer Theil bleibt im Ofen und setzt sich nach und nach an die Stelle des Sohlsteins, so wie selbiger mehr und mehr weggefressen wird. Nicht selten trifft man Eisensauen von mehreren zwanzig Centnern, die nur mit grosser Anstrengung aus dem Ofen zu bringen sind.

Lange hielt man die Eisensauen für regulinisches Eisen, dem vielleicht etwas Kupfer, Schwefelkupfer und Schwefeleisen beigemengt sein könnte, auch gab man ihnen Schuld, dass es Silberräuber wären. Herr Augustin, Bergsecretair beim königlichen Berg-Amte zu Eisleben, war meines Wissens der Erste, welcher sie für eine Speise ansprach. Theils

um die Wahrheit oder Unwahrheit dieser Vermuthung darzuthun, theils auch um zu erfahren, ob unsere Eisensauen in ihrer Mischung mit der bei Magdeburg entdeckten und für Meteoreisen gehaltenen Eisenmasse (von Stromeyer untersucht und in Poggendorff's Annalen Bd. XXVIII, St. 4, S. 551 beschrieben) eben so übereinstimmen, wie es mit ihrem Aeusseren der Fall ist und hauptsächlich, ob sie molybdänhaltig sind, unterzog ich mich einer chemischen Untersuchung derselben. Schon die grosse Uebereinstimmung sowohl im Aeusseren als auch in den Bestandtheilen der untersuchten Eisensauen mit der Magdeburger Eisenmasse, wenn auch nicht durchgehends in Hinsicht auf Quantität, würde hinreichen, in letzterer eine Eisensaue zu vermuthen, wenn nicht hauptsächlich noch diese Vermuthung dadurch zur Gewissheit würde, dass es actenkundig ist: dass von dem damaligen königlichen Immediatbergamte zu Alvensleben in den 1780er Jahren von Rothenburg aus nicht unbedeutende Quantitäten Eisensauen zu Versuchen bezogen worden sind.

Die untersuchte Eisensaue war eine von denjenigen, welche zugleich mit der übrigen geschmolzenen Masse in den Heerd gelangt war und sich an dessen tiefster Stelle angesammelt hatte. Sie bildete ein förmliches Kugelsegment, an dessen Peripherie ein nach der tiefsten Stelle hin an Stärke zunehmender Streifen einer feinkörnigen Abänderung, die auch in der Farbe von der übrigen Masse abwich, sich hinzog. An vielen Eisensauen mangelt dieser Streifen ganz, an manchen ist er blos angedeutet, an manchen hingegen hat er die Breite eines Heuhalmes, die sogar, und namentlich an den am tiefsten gelegenen Puncten, bis zu Strohhalmbreite anwächst. Die physische Beschaffenheit beider Abänderungen anzugeben scheint mir völlig überflüssig, indem nichts weiter als eine Wiederholung und Bestätigung desjenigen herauskommen würde, was Herr Hofrath Stromeyer in dem schon angeführten Aufsatze sagt. Da mir frische, nicht in der Erde, und nicht lange im Freien gelegene Stücke zu Gebote standen, so konnte ich auch nirgends eine Oxydation wahrnehmen, doch fehlte es nicht an aufgeschmolzenen Schlackenpartieen und Kupferrinden, welche letztere sich hauptsächlich auf den Ober-, mitunter auch auf den ganzen Umflächen zeigten. Manche Stücke waren im In-

nern porös und dann kam in den kleinen Höhlungen theils Haarkupfer, theils Rohstein (ein Gemisch von Schwefelmetallen, namentlich Schwefelkupfer und Schwefeleisen) als Ausfüllung vor; andere Stücke deuteten auf eine sehr unvollkommene Absonderung der Schwefelmetalle von der Eisenmasse hin, indem sie auf den Bruchflächen ein inniges Gemenge von Rohstein und Eisenmasse erkennen liessen. Es gab jedoch auch viele im Bruche ganz reine Stücke und nur solche wurden zu Untersuchungen genommen. Sehr schwierig war es, die schwache feinkörnige Lage so von der grobkörnigeren Hauptmasse zu trennen, dass nichts von der letzteren dazu kam. Weder durch Hämmern noch Sägen und Feilen war der Zweck zu erreichen, und nur mit Hülfe von Gussstahlmeiseln, die jedoch nach wenigen Hieben stets wieder geschärft werden mussten, gelang es von einem sehr grossen Stücke, welches mit einem etwas breiten feinkörnigen Streifen versehen war, die nöthige Quantität abzutrennen. Die abgetrennten Stückchen wurden dann zerklopft und nur diejenigen Stückchen zur Untersuchung ausgewählt, welche rund herum frische Bruchflächen erkennen liessen.

Das specifische Gewicht der grobkörnigen Abänderung war bei 15° R. Temperatur = 7,578; das der feinkörnigen = 7,883.

Beide Abänderungen der Eisensaue wurden sowohl vor dem Löthrohre, als auch mit Säuren und Reagentien untersucht. Die Resultate dieser qualitativen Untersuchungen waren so wenig abweichend, dass es hinreicht, das Verhalten einer Abänderung anzugeben.

Vorläufige Analyse. Verhalten vor dem Löthrohr.

Schon erbsengrosse Stücke der feinkörnigen Abänderung erleiden in der Platinpincette durch die äussere Flamme des Löthrohrs eine solche Schmelzung, dass die Trennung von der Pincette schwierig ist; kleinere Körner schmelzen vollständig. Die feinkörnige Abänderung zeigt sich viel leichtflüssiger als die grobkörnige. Ein Geruch war nur selten beim Schmelzen zu bemerken und derselbe konnte niemals deutlich erkannt werden, doch schien schweflige Säure dabei zu sein.

Auf Kohle schmelzen selbst erbsengrosse Stücke mit vie-

ler Leichtigkeit unter starkem Funkensprühen. Das geschmolzene Korn theilte sich sehr bald in zwei an einander hängende Kugeln, von welchen die eine eher erkaltete, als die andere. Die erstere schien aus geschmolzenen durch die Flamme oxydirten Metallen, und die letztere aus noch unzersetzter Masse zu bestehen. Zuletzt entstand wieder eine einzige Kugel und das Funkensprühen hörte dann auf.

Mit Soda auf Kohle brauste die Masse stark, zog sich später in die Kohle, schmolz aber nicht zusammen, sondern lag in einzelnen geschmolzenen Körnchen in der Kohle. Legte man etwas von der mit Soda geschmolzenen Masse auf Silberblech und befeuchtete sie, so entstand eine schwache Bräunung des Silbers. Mit Soda auf Platindrath entstand ein Brausen ohne Färbung der Flamme und ohne wahrnehmbaren Geruch. Die Soda erhielt nach dem Erkalten stellenweise eine schwach ins Bräunlichrothe geneigte Farbe, namentlich durchzogen solche farbige Adern die Kugel, in welcher jedoch noch schwarze Puncte von unzersetztem Metall sich fanden.

Mit Borax entstand in der äusseren Flamme ein heiss dunkelgelbes, warm grünes immer heller werdendes, kalt schmuziggrünes Glas, welches in der inneren Flamme trübe und undurchsichtig wurde.

Mit Phosphorsalz war das Glas in der Hitze bei geringem Zusatz dunkelgelb, warm grün, beim Erkalten hellgrün, kalt amethystfarben; bei mehr Zusatz wurde es heiss braungelb, warm grünlichbraun, kalt dunkelviolett; durch die innere Flamme trübe und undurchsichtig.

Verhalten gegen Säuren.

Salpetersäure griff mit grosser Energie unter Aufschäumen und starker Entwickelung von Salpetergas das Pulver der Eisensaue an und löste es bei der gewöhnlichen Temperatur bis auf eine kleine Quantität schwarzer Metallschüppchen auf; selbst gröblich zerstossene Stücke wurden so weit zersetzt. Die Metallschüppchen konnten indessen nur durch Anwendung von Wärme, dann aber auch vollständig durch Salpetersäure aufgelöst werden; es blieben zuletzt einige wenige Flöckchen von Schwefel zurück. Die salpetersaure Solution war von dunkelbrauner Farbe.

Ein Gemisch von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure äusserte ganz dieselbe Wirkung wie Salpetersäure, nur wurden die beobachteten Schüppchen viel leichter zersetzt.

Chlorwasserstoffsäure greift das Pulver beider Eisensorten schon in der Kälte, noch mehr aber in der Wärme an. Es gelang mir auch nach einem 4 Monate lang fortgesetzten Digeriren auf dem Sandbade, die vollständige Lösung bis auf einen kleinen Rückstand von Kohle zu bewirken. So lange die Säure sichtlich angreift, ist keine Ausscheidung eines leichtern durch Zersetzung der Eisenmasse entstandenen Körpers bemerkbar, tritt aber der Punct ein, wo selbst in der Siedehitze kein wahrnehmbarer Angriff mehr Statt findet, so zeigen sich ausser dem schweren am Boden liegenden Metallpulver, was immer mehr Aehnlichkeit mit den vorerwähnten Metallschüppchen erhält, noch leichtere schwarze Theile, die beim Umrühren oder Schwenken der Flüssigkeit sich leicht erheben und eine Zeit lang schwimmen, ehe sie sich wieder absetzen. Nur nach Verlauf von mehreren Wochen wird es bemerklich, dass sich das schwerere Metallpulver vermindert und die Quantität der leichteren Theile wächst. Gleich nach Eintragung des rohen Metallpulvers in Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich eine Gasart von eigenthümlichem stechendem, widerlichem und zum Husten reizendem Geruche, den ich nicht ganz mit einem bekannten Geruche vergleichen kann. Man glaubt Spuren von Schwefelwasserstoff und in kleinen Quantitäten und einiger Entfernung von der Entbindungsflasche Phosphorwasserstoff zu riechen, doch wird man schwankend dieses Gas für Phosphorwasserstoff zu halten, wenn man es in grösseren Quantitäten einathmet. Leitet man das Gas in essigsaures Kupferoxyd, so entstehen geringe Fällungen von theils dunkel-, theils hellbrauner Farbe, man bekommt indessen trotz des ziemlich auffallenden Geruchs, der sich in den Zimmern verbreitet, so wenig dieser Fällung, dass es mir bis jetzt noch nicht glückte, darin etwas anderes, als Schwefelkupfer nachzuweisen. Ich suchte lange nach anderen Wasserstoffsäuren bildenden Körpern als Schwefel und Phosphor, namentlich nach Tellur, Arsenik, Selen und Fluor, ohne jedoch nur Spuren davon aufzufinden; es blieb mir daher nichts weiter übrig, als vorläufig anzunehmen, dass diese Gasart ein Gemenge von Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff

und vielleicht Kohlenwasserstoff sei. Um mir hierüber Gewissheit zu verschaffen, fing ich das Gas über Wasser, Weingeist, Quecksilber und Ammoniak auf. Das Wasser absorbirte wenig, wurde indessen durch Ausscheidung von Schwefel milchig und zeigte ziemlich stark den Geruch des Gases; Weingeist schien das übelriechende Gas in reichlichem Maasse, Ammoniak kaum bemerkbar zu absorbiren. Quecksilber nahm gar nichts, Kalilösung nach längerem Stehenlassen nur sehr geringe Mengen des Gases auf, ohne ihm den Geruch zu nehmen. Beim Verbrennen verhielt sich das Gas wie reines Wasserstoffgas. Hiernach wird es wahrscheinlich, dass der üble Geruch nicht von Phosphorwasserstoff, welches ich durchaus nicht finden konnte, sondern von einem widrig riechenden Oele herrührte, welches nach Gmelin's Handbuch B. I, S. 1122 sich beim Auflösen des Roheisens in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zu bilden pflegt. —

Die Farbe der chlorwasserstoffsauren Solution war, so lange noch die Entwickelung des übelriechenden Gases dauerte, dunkelbraun, später wurde sie schön smaragdgrün, bei Verdünnung mit etwas Wasser lasurblau, bei stärkerem Wasserzusatz blasshimmelblau, nach einigem Stehenlassen in dieser Verdünnung nahm sie die Farbe der Eisenoxydsolutionen an.

Concentrirte Schwefelsäure löste sehr fein geriebenes Eisensauenpulver in der Wärme schon nach zwei bis drei Wochen, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach zwei Monaten unter Entwickelung schwefliger Säure und mit Zurücklassung von Kohle und einer weissen zum Theil in Wasser löslichen Substanz auf.

Verdünnte Schwefelsäure löst feines Eisensauenpulver ebenfalls, doch nur nach oft wiederholtem Abdampfen und unter Entwickelung derselben übelriechenden Gasart, wie unter Chlorwasserstoffsäure angegeben, mit Zurücklassung von Kohle auf.

Dampft man die Lösung von Eisensauen in Salpeter-, oder Salpetersalzsäure zur Trockne ab, so erhält man einen braunen Rückstand, der zum grössten Theile aus Eisenoxyd besteht und durch Säuren nicht gänzlich wieder aufgelöst wird; es bleibt vielmehr eine schwach citronengelbe Masse, die auch nach gelindem Glühen nicht ganz den Stich ins Gelbe verliert, und die Molybdänsäure ist, zurück. Glüht man aber den durch Ab-

ampfen der Eisensauenlösung erhaltenen Rückstand und beandelt ihn nur mit Säuren, so findet man, dass bei weitem iehr unlöslich zurückbleibt, als wenn das Glühen unterlassen ird. Das Unlösliche ist nicht mehr gelb, sondern besteht ieils aus seidenglänzenden grauweissen Schüppchen, die hauptichtlich aus Molybdänsäure bestanden, theils aus einer brauen Masse, in welcher Molybdänsäure und Eisenoxyd gefunden urden. Es war keine vollständige mechanische Trennung der chüppchen von der braunen Masse möglich, und man bekam aher auch Reactionen auf Eisen bei der Untersuchung der chüppchen vor dem Löthrohre und deren Lösung in saurem einsteinsauren Kali; in der braunen Masse war jedoch der ehalt an Eisenoxyd bedeutend und es ist nicht unwahrscheinch, dass dieselbe eine Verbindung von Eisenoxyd und Molybänsäure in bestimmten Verhältnissen war.

Verhalten gegen kohlensaures Natron.

Schmelzt man Eisensauenpulver mit entwässertem kohlenaurem Natron im Platintiegel, so entweichen Gasblasen und s bleiben nach Behandlung mit Wasser theils unzersetzte Körer, theils Eisenoxyd zurück. In der Auflösung findet man eicht durch Chlorbaryum etwas Schwefelsäure, durch Kaliumisencyanür und Schwefelwasserstoffammoniak Molybdänsäure. Eisensauenpulver mit einem Gemenge von salpetersaurem Kali nd kohlensaurem Natron im Porcellantiegel über der Glühampe mit doppeltem Luftzuge 13 Stunden so stark erhitzt, dass ie Masse immer im Flusse blieb, dann mit Wasser behandelt, ess einen dem Anscheine nach unveränderten Rückstand, und irklich war in der erhaltenen Solution durch Reagentien weer eine andere Säure als Salpeter- und Kohlensäure, noch ine andere Base als Kali und Natron zu entdecken. Der ahrscheinliche Grund dieser Erscheinung liegt jedenfalls in er leichten Schmelzbarkeit des zum Aufschliessen angeweneten Gemenges; die gehaltene Temperatur ist demnach zur ersetzung zu niedrig gewesen und eine höhere anzuwenden nterliess ich darum, weil sogleich ein starkes Sprützen entand. Es unterliegt indessen wohl keinem Zweifel, dass in öheren Hitzgraden die Zersetzung bewirkt werden kann.

Verhalten der Lösung gegen Reagentien.

1) Wie schon früher erwähnt bleibt die salpetersaure Solution bei Zufügung von Chlorwasserstoffsäure völlig klar.

2) Eben so entsteht nicht die geringste Trübung mit Schwefelsäure.

3) Wasser ist ohne Reaction, da in den verdünntesten Lösungen keine Trübung zu bemerken war.

4) Ein Theil der salpetersauren Solution wurde etwa mit dem zweifachen Gewichte Wasser verdünnt und einem Strome Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt. Nach kurzer Zeit entstand ein dunkelbrauner Niederschlag, der sich nach 4 bis 5 Stunden so sehr vermehrt hatte, dass gar keine Flüssigkeit mehr erkennbar war. Nach Zufügung von etwas Wasser und längerem Durchleiten von Gas senkte sich im Verlaufe mehrerer Tage der Niederschlag und die Flüssigkeit zeigte eine intensiv blaue Farbe, ähnlich der des Kupferoxydammoniaks. Selbst nach achttägigem Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas war es nicht möglich, die Flüssigkeit zu entfärben. Beim Erwärmen sonderte sich ein braunes Schwefelmetall ab und die Solution wurde blassblau; beim Wiederdurchleiten von Gas entstand stets wieder eine Fällung, und diese Erscheinung continuirte selbst nach fünfmaliger Wiederholung des Durchleitens von Gas, Erwärmens und Filtrirens.

5) Da auf diese Weise keine vollständige Trennung bewerkstelligt werden konnte, so glaubte ich die Schuld der Anwendung einer nicht hinlänglich diluirten Solution zuschieben zu müssen; ich nahm daher eine neue Quantität stark salpetersaurer Solution der Eisensauen und verdünnte sie mit sehr vielem Wasser. Nach 24stündigem Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas fand sich der braune Niederschlag auf dem Boden des Glases, die Flüssigkeit aber hatte noch ein blassblaues Ansehen und behielt es bis zur Erwärmung, wornach eine braune Fällung entstand. Indessen fand sich bei wiederholter Behandlung mit Schwefelwasserstoff, dass immer noch geringe Mengen Schwefelmetall ausfielen.

6) Um zu erfahren, ob die Salpetersäure der Trennung hinderlich sei, dampfte ich einen Theil der Lösung zur Trockne ab und wendete Chlorwasserstoffsäure zur Wiederauflösung und Säuerung an. In denjenigen Solutionen, welche sich in der

olge als die an Molybdän reichsten erwiesen, so wie in den
cht gehörig mit Wasser verdünnten, waren die Erscheinun-
en den angegebenen ganz ähnlich, aus sehr verdünnten und
orzüglich aus nicht viel Molybdän haltigen Auflösungen ge-
ng es jedoch durch Schwefelwasserstoffgas eine ungefärbte
olution darzustellen. Es wurde daher auch bei allen Arbei-
n in der Folge die Salpetersäure so viel als möglich, wenig-
ens im Ueberschuss vermieden.

7) Die durch Schwefelwasserstoffgas aus wenig verdünn-
n und molybdänreichen Solutionen gefällten Schwefelmetalle
aben in Salpetersäure aufgelöst, mit Ammoniak rostbraune
ockige mehr oder weniger starke Niederschläge, die aus Ei-
noxyd bestanden. Es war demnach bei der Fällung mit Schwe-
lwasserstoffgas nicht blos Molybdän in der Solution verblie-
en, sondern sogar Eisen mit niedergeschlagen worden, ohne
weifel auf die Art, dass sich Doppelsalze von Schwefelmo-
bdän und Schwefeleisen gebildet hatten, welche zum Theil
hweraufiöslich sind oder erst nach und nach und unter ge-
issen Umständen zersetzt werden.

8) Aus sehr stark verdünnten mit Chlorwasserstoffsäure
gesäuerten und nur wenig Salpetersäure haltenden Solutionen
er Eisensauen konnte nur in seltenen Fällen in den durch
chwefelwasserstoffgas entstandenen Niederschlägen ein Eisen-
ehalt, und wenn es vorkam, nur in Spuren gefunden werden,
eshalb die weiteren Untersuchungen stets nur mit eisenfreien
chwefelmetallen fortgeführt wurden.

9) Zunächst wurden die aus der sauren Solution durch
chwefelwasserstoffgas gefällten Schwefelmetalle untersucht.
lan behandelte sie, da die Auflösung mit Salpetersäure, ob-
leich sie mit grosser Energie angriff, nicht vollkommen vor
ch zu gehen schien, mit Salpetersalzsäure. Es entstand eine fast
ngefärbte Solution unter Zurücklassung von Schwefel.

10) Die nach 9 erhaltene Solution gab bei vorwaltender
äure mit salpetersaurem Baryt starken Niederschlag von schwe-
lsaurem Baryt. Wurde, nachdem die Schwefelsäure ausge-
llt war, die noch salpetersauren Baryt haltende Flüssigkeit
it Ammoniak neutralisirt, so entstand ein sehr starker weisser
iederschlag.

11) In der Auflösung der Schwefelmetalle nach 9 gab:

Zinnchlorür höchst intensiv blaue Färbung.

Reines und kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss keine Fällung, die Solution färbte sich aber blassblau.

Kali im Ueberschuss grünlichblaue geringe Fällung.

Aehnlich verhielten sich kohlensaures Kali und Natron.

Kaliumeisencyanür dicken rothbraunen in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Kaliumeisencyanid verhielt sich eben so.

Die überschüssiges Ammoniak enthaltende Solution gab mit Schwefelwasserstoffammoniak eine dunkelbraune Fällung, die im Ueberschuss des Fällungsmittels mit goldgelber Farbe bis auf etwas Schwefelkupfer auflöslich war.

Die überschüssiges Kali haltende Solution gab damit eine ähnliche im Ueberschuss ganz auflösliche Fällung.

Aus den beiden zuletzt angeführten Auflösungen fällte Chlorwasserstoffsäure ein braunes Schwefelmetall, welches abfiltrirt und getrocknet wurde. Hiermit wurden folgende Versuche angestellt:

a) Mit phosphorsaurem Natron gab die schwachsaure Solution dieses Schwefelmetalls keine Trübung.

b) Vor dem Löthrohre erhielt man mit dem trocknen Schwefelmetalle nur die Molybdänreaction, Antimon. Tellur, Selen und Arsenik, welche sich hier leicht zu erkennen geben, konnten nicht aufgefunden werden. Eben so war es nicht möglich, durch Extraction mit Blei und Abtreiben vor dem Löthrohre einen Goldgehalt aufzufinden.

c) Die Abwesenheit von Zinn wurde dadurch dargethan, dass Goldchlorid, zu der verdünnten Auflösung der Schwefelmetalle gethan, keinen Niederschlag gab.

d) Erhitzte man etwas von den Schwefelmetallen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre über der Weingeistflamme, so sublimirte Schwefel, der aber beim Austritt an die Luft nur nach schwefliger Säure roch.

e) Erhitzte man in einer offenen Glasröhre über der Lampe mit doppeltem Luftzuge, so sublimirte Schwefel, welcher bei steigender Hitze vollkommen zu schwefliger Säure verbrannte und es blieb eine grünlichgraue gesinterte Masse zurück, aus welcher bei steigender Hitze weisse Nadeln von Molybdänsäure

ausschossen. Bei anhaltender starker Hitze war es möglich, Alles in sublimirte Molybdänsäure umzuwandeln. Nach einigen Tagen war die Stelle, wo das Schwefelmolybdän am Glase gelegen hatte, blau geworden.

12) Nachdem so die Bestandtheile der durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Auflösung der Eisensauen entstandenen Schwefelmetalle ermittelt waren, schritt man zur Untersuchung der dabei zurückgebliebenen Flüssigkeit. Sie wurde nach vorheriger sehr geringer Uebersättigung mit Ammoniak mit Schwefelwasserstoffammoniak im Ueberschuss versetzt, wodurch eine starke schwarze Fällung entstand.

13) Die Flüssigkeit hiervon, nachdem der Niederschlag mit schwefelwasserstoffammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst worden war, gab mit Chlorwasserstoffsäure und nach gelinder Erwärmung bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs eine Fällung von grau aussehendem Schwefel, welcher in einer kleinen Retorte destillirt wurde und sehr wenig Schwefelmolybdän zurückliess. Die Flüssigkeit hiervon wurde durch Abdampfen concentrirt und zur weiteren Untersuchung aufgehoben.

14) Die nach 12 erhaltene schwarze Fällung von Schwefelmetallen löste Salpetersäure vollständig. Mit der so erhaltenen Solution wurden folgende Prüfungen vorgenommen:

a) Mit Ammoniak entstand eine starke braune Fällung.

b) Kohlensaures Ammoniak färbte sich nach längerer Digestion mit der Fällung nicht sichtlich. Durch Verjagen desselben über der Spiritusflamme nach vorherigem Abdampfen zur Trockne blieb ein höchst unbedeutender schwärzlicher Rückstand. Dieser wurde in einem Tropfen Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak versetzt, worauf kein Niederschlag, aber eine violette Färbung der Flüssigkeit entstand.

c) Vor dem Löthrohre erschien die nach a erhaltene Fällung von Eisenoxyd noch kobalthaltig.

d) Die Solution von a war unmerklich gefärbt. Nach einiger Concentration durch Abdampfen erschien eine deutlich röthliche Färbung. Kali bewirkte in selbiger eine hellgrüne Fällung von Nickeloxyd und in der zurückgebliebenen Flüssigkeit fand sich durch Schwefelwasserstoffammoniak noch eine schwarze Fällung von Schwefelkobalt.

e) Dampfte man einen Theil der nach a erhaltenen Flüssigkeit zur Trockne ab, glühte und untersuchte den Rückstand vor dem Löthrohre, so fand sich weder mit Soda auf Platinblech eine Manganreaction, noch durch Behandlung auf Kohle ein Beschlag von Zinkoxyd.

f) Behandelte man einen Theil der nach 14 erhaltenen Solution mit einem Ueberschusse von Aetzkali, so erhielt man einen ähnlichen braunen Niederschlag wie bei a. Setzte man zu der kalihaltigen Flüssigkeit hinreichend Chlorwasserstoffammoniak, so entstand eine Spur von Niederschlag, welcher durch einige leichte Flocken sich nach mehreren Stunden erst zu erkennen gab.

15) Um zu erfahren, ob Chrom und Titan in der Eisensaue enthalten sei, wurde ein Theil derjenigen Flüssigkeit, welche man nach der Abscheidung der durch Schwefelwasserstoffgas gefällten Schwefelmetalle erhalten hatte, zunächst mit Weinsteinsäure versetzt und dann Schwefelwasserstoffammoniak im Ueberschusse zugefügt. Die Flüssigkeit hiervon, in welcher das Chrom und Titan enthalten gewesen sein würde, indem Weinsteinsäure die Fällung durch Schwefelwasserstoffammoniak verhindert hätte, wurde zur Trockne abgedampft, der Rückstand in einem Porcellantiegel unter der Muffel des Probirofens bis zu gänzlicher Verbrennung der Kohle der Weinsteinsäure geglüht und dann vor dem Löthrohre auf Chrom untersucht. Hiervon war jedoch nicht die geringste Menge zu entdecken. Als der nach dem Glühen verbliebene höchst unbedeutende Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde, erfolgte eine vollständige Auflösung, welche die Abwesenheit von Kiesel- und Titansäure darthat.

16) Der nach 15 erhaltene geglühte und in Chlorwasserstoffsäure gelöste sehr geringe Rückstand sowohl, als die nach 13 dargestellte Flüssigkeit, nachdem sie durch Glühen von Ammoniaksalzen befreit worden war, diente zur weiteren Untersuchung auf Alkalien und Erden. Da nach 2 keine Trübung mit Schwefelsäure entstand, so konnten von Erden nur Kalk- und Talkerde vorhanden sein. Folgende Versuche wurden deshalb angestellt:

a) Die Lösung des Rückstandes in einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure wurde mit Ammoniak etwas übersättigt und et-

was Oxalsäure zugefügt. Es entstand eine schwache Trübung.

b) Die durch oxalsaures Ammoniak von der Kalkerde befreite Solution wurde abgedampft und zuerst für sich, dann unter Zufügung von etwas trocknem kohlensaurem Ammoniak stark geglüht. Es blieben nach dieser Behandlung Spuren eines weissen Rückstandes zurück, welche von Wasser nicht gelöst wurden. Als auf diese ein Tropfen Chlorwasserstoffsäure gebracht worden war, geschah die Auflösung. Fügte man zu dieser etwas Ammoniak, so brachte phosphorsaures Natron eine Trübung hervor.

Nachdem auf diese Weise durch das Verhalten des Eisensauenpulvers gegen schmelzendes kohlensaures Natron, so wie durch die Reactionen § 9, und namentlich § 9 b und c die Anwesenheit von Molybdän, nachdem ferner durch die Reactionen § 9 Kupfer, § 14 a und f Eisen, § 14 c und d Nickel und Kobalt, § 14 f eine Spur Aluminium, § 16 a eine Spur Calcium, § 16 b eine Spur Magnesium nachgewiesen, so wie die Abwesenheit von Silber (nach § 1), von Baryum und Strontium (nach § 2), von Wismuth (nach §§ 3 und 11), von Antimon (§§ 3 und 11 b), von Tellur (§§ 3 und 11 a), von Cadmium, Blei, Quecksilber, Rhodium, Osmium, Palladium, Platin und Iridium (§ 11), von Gold, Arsenik und Selen (§ 11 b), von Zinn (§ 11 c), von Uran, Thorium, Yttrium, Cer und Zirkonium (§ 14 b), von Zink und Mangan (§ 14 e), von Chrom, Titan und Kiesel (§ 15) und von Alkalien (§ 16 b) dargethan worden war, auch in dem unbedeutenden Niederschlage von Thonerde (§ 14 f) keine Beryllerde vermuthet und kein Tantal gefunden werden konnte, weil es weder in Salpetersäure, noch in Chlorwasserstoffsäure löslich ist, so blieb zu untersuchen übrig, welche elektronegativen Körper die Eisensauen noch enthalten.

Nach Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom und Jod konnte natürlich gar nicht gesucht werden, wohl aber konnten Schwefel, Phosphor, Fluor, Kohle und Bor gegenwärtig sein. Zur Auffindung dieser Körper dienten folgende Versuche:

17) Schwefel wurde schon, wie weiter vorn angegeben, bei der Auflösung in Salpetersäure in geringer Menge gefun-

den. Versetzte man die salpetersaure oder salpetersalzsaure Solution der Eisensauen, welche Säureüberschuss enthielt und gehörig verdünnt war, mit Chlorbaryum, so erfolgte sehr bald ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

18) Zur Auffindung von Phosphor wurde ein Theil derjenigen Solution verwendet, welche nach Abscheidung der Schwefelmetalle durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffammoniak (§ 13) entstanden war. Zu dieser setzte man nach vorheriger Ansäuerung mit Chlorwasserstoffsäure die Auflösung einer gewogenen kleinen Menge blanken Eisendraths in Salpetersäure, übersättigte mit Ammoniak, filtrirte und glühte den Niederschlag. Nach dem Wiegen desselben ergab sich, dass er mehr betrug, als das dem Eisen entsprechende Eisenoxyd hätte wiegen dürfen, und schon hieraus ergab sich ein Gehalt an Phosphorsäure. Um jedoch den Phosphorgehalt direct nachzuweisen wurde das erhaltene phosphorsaure Eisenoxyd vor dem Löthrohre mit Borsäure und Claviersaitendrath von Eisen auf Kohle behandelt, worauf die Bildung von Phosphoreisen erfolgte.

19) Setzte man zu der nach § 13 entstandenen Flüssigkeit etwas oxalsaure Kalkerde und dampfte zur Trockne ab, so erhielt man einen Rückstand, der mit Schwefelsäure erhitzt, keine das Glas ätzenden Dämpfe entwickelte.

20) Fügte man zu dem Rückstande § 19 Schwefelsäure und Alkohol, so wurde keine grüne Färbung der Flamme beim Verbrennen des letzteren beobachtet.

21) Kohle wurde schon früher bei längerer Behandlung des Eisensauenpulvers mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gefunden, noch deutlicher zeigte sich jedoch dieselbe bei Behandlung der Eisensauen mit Chlor, worauf ich später zurückkommen werde.

22) Es wurde bereits angegeben, dass Säuren in der Kälte das Eisensauenpulver bis auf einen Rückstand von Metallschüppchen lösten. Um zu erfahren, woraus diese Schüppchen bestanden, wurde eine Partie in der Wärme gelöst. Die Lösung in Salpetersäure hatte eine blassgelbe ins Röthliche sich ziehende Farbe. Durch eine ähnliche Behandlung der Solution, wie in dem Früheren angegeben, fanden sich nur Spuren von Molybdän, Kupfer und Kobalt, der Hauptbestandtheil war Ei-

sen, wahrscheinlich in Verbindung mit Kohle in den Schüppchen vorhanden.

23) Nach Herrn Bergrath Wehrle charakterisiren sich die Eisensauen vom Kupferschmelzprocesse durch einen sehr geringen Silbergehalt, der indessen oft dadurch nur gefunden werden soll, dass man das Eisensauenpulver mit Kochsalz abröstet, dann mit Blei ansiedet und abtreibt. Ich habe mehr als 20 Cupellationen mit Pulver von reinen Eisensauenstückchen der analysirten Abänderungen sowohl nach unmittelbarem Ansieden, als nach vorheriger Röstung mit und ohne Kochsalz gemacht, und niemals eine Spur Silber finden können. Auch bei den vielfältigen anderweitigen Proben mit Eisensauen, wo es auf Bestimmung des Kupfer- und Silbergehalts ankam, fand ich bei Anwendung reiner Stücke nie einen Silbergehalt. So wie aber in der Eisensauenmasse sichtlich Kupfer, wenn auch nur in sehr geringen Quantitäten, in kaum erkennbaren einzelnen Flitterchen, eingemengt ist, erhält man bei der Cupellation auch ein Silberkörnchen. Derselbe Fall findet Statt, wenn die Eisensauen porös und die kleinen Höhlungen mit einem Schwefelmetall (hier aus Kupferstein — Schwefelkupfer und Schwefeleisen der Hauptsache nach — bestehend) ganz oder theilweise ausgefüllt sind. In solchen Stücken findet man stets einen Silbergehalt.

24) In der Hoffnung bei der quantitativen Analyse ein mehr sicheres und kürzeres Verfahren zu finden, als die Fällung des Molybdäns durch Schwefelwasserstoffgas gewährte, versuchte ich die Solution der Eisensauen behufs Trennung des Molybdäns von den übrigen Metallen, nachdem sie mit Ammoniak neutralisirt war, gleich mit Schwefelwasserstoffammoniak im Ueberschuss zu behandeln. Erst nach einem sehr bedeutenden Zusatze dieses Fällungsmittels setzte sich der Niederschlag einigermaassen ab, und die darüber stehende Flüssigkeit sah bei darauffallendem Lichte fast schwarz, bei durchfallendem dunkelbierroth aus. Es musste, ehe keine Farbenveränderung des Schwefelwasserstoffammoniaks mehr sichtbar wurde, sehr oft decantirt und ein neuer Zusatz gemacht werden, wobei eine ganze Woche verstrich und viel von dem Reagenz verbraucht wurde. Aus der erhaltenen Auflösung wurde zunächst durch Chlorwasserstoffsäure das Schwefelmolybdän aus-

gefällt, in Salpetersalzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt. Es entstand eine nicht unbedeutende Fällung von Eisenoxyd. Hierauf geschah die Auflösung der niedergeschlagenen Schwefelmetalle ebenfalls in Salpetersalzsäure. Als durch diese Flüssigkeit mehrere Tage Schwefelwasserstoffgas geleitet wurde, entstand neben Schwefelkupfer, welches schon nach wenigen Stunden ausgefällt war, noch eine braune Fällung, die sich bei weiteren Versuchen als Schwefelmolybdän zu erkennen gab.

Da das angegebene Verfahren, welches ohnehin umständlich und unbequem gefunden wurde, auch nicht die gewünschte Präcision gab, so entschloss ich mich, bei der quantitativen Trennung beide Methoden zu verbinden und zunächst in die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte und vorher von Salpetersäure ziemlich befreite sehr verdünnte Solution lange Schwefelwasserstoffgas zu leiten und dann die kleinen Quantitäten Molybdän, die sich dieser Fällung entziehen würden, durch Schwefelwasserstoffammoniak noch auszuziehen. Diese Methode erwies sich in der Folge brauchbar, indem bei gehöriger Vorsicht kein Schwefeleisen mit dem Schwefelmolybdän durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wurde, und nur etwas Molybdän sich der Fällung entzog.

25) Da die Trennung sehr vielen Eisenoxyds von wenig Kobalt- und Nickeloxyd durch Ammoniak sich als unvollständig bewies (§ 14 c), und auch das bernsteinsaure Ammoniak einen Präcipitat gab, welcher noch etwas kobalthaltig befunden wurde, so entschloss ich mich um so mehr zur Aufschliessung der Eisensauen durch Chlor, als auf diese Weise die genaue Bestimmung der Kohle, neben der Trennung der Chloride des Kobalts, Nickels und vielleicht des Kupfers von denen des Eisens und Molybdäns, erfolgen konnte. In Folgendem will ich die Erscheinungen beim Aufschliessen der Eisensauen durch Chlor angeben und dann zur Mittheilung des Verfahrens bei der quantitativen Untersuchung übergehen.

26) Das Chlorgas wurde über Chlorcalcium durch eine Röhre mit *einer* Kugel, in welcher das Eisensauenpulver lag und die durch eine Lampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt wurde, in ein Glas mit destillirtem Wasser geleitet. Die Glasröhre reichte etwa zwei Linien tief in das vorgeschlagene Was-

ser. Eine andere Röhre, welche nicht bis auf den Wasserspiegel reichte, führte das überschüssige Chlor durchs Fenster ins Freie. Das Glas mit dem vorgeschlagenen Wasser war mit einem doppelt durchbohrten Korke zur Durchführung der beiden Röhren, verschlossen. Nachdem, ohne die Kugel zu erwärmen, zwei bis drei Stunden Chlor durch den Apparat gestrichen und derselbe mit Chlordampf angefüllt war, wobei schon eine Veränderung des Eisensauenpulvers, eine von den Seiten nach der Mitte zunehmende Bräunung wahrgenommen wurde, erfolgte das gelinde Erwärmen der Kugel. Sogleich bildete sich eine geringe Menge gelber dicker Dämpfe, wahrscheinlich Chlorschwefel, darauf kamen veilchenblaue Dämpfe zum Vorschein, die jedoch sehr bald eine dunkelrosenrothe Farbe annahmen. Sie setzten sich an die Wände der Röhre fest, waren aber leicht von einer Stelle zur andern zu treiben. Nach etwas verstärkter Hitze mischten sich die rothen Dämpfe mit Gelb, sie erhielten dadurch ein bräunliches Ansehen. Weiter hin kamen bei immer noch mässiger Hitze reine gelbe Dämpfe, die bei etwas verstärkter Flamme so dunkel wie salpetrige Säure wurden. Zugleich sublimirte ein dunkelschwarzbrauner Körper, der durch die Hitze einer gewöhnlichen Spirituslampe leicht zu einer dicken braunen ölartigen Materie floss und dann die rothbraunen Dämpfe entwickelte, die sich forttreiben liessen und sich dann wieder verdichteten. Bei etwas mehr gesteigerter Hitze kamen Krystallschuppen, die wie feiner Schnee umherwirbelten, zum Vorschein. An den Aeussersten Kanten der Sublimate, welche die Chlormetalle lieferten, erschien auch noch später, als schon sehr lange Chloreisen entwickelt wurde, das rosenrothe Sublimat, ein Beweis, dass erst nach und nach das etwas in gröblichen Körnern angewendete Eisen sich zersetzte und die sonst flüchtigeren Substanzen hergab.

Wendet man zur Aufschliessung ein feines Pulver der Eisensauen an, so ist die Einwirkung des Chlors sehr energisch, so dass es rathsam ist, nur gröblich zerstossene Stücke auszuwählen.

Grosse Schwierigkeiten finden sich, wenn man zur Aufschliessung eine Röhre mit nur *einer* Kugel gewählt hat. Das Chloreisen, bekanntlich sehr voluminös, verstopft sehr bald die Röhren und ist schwer, vorzüglich gegen das Ende der Ope-

ration, wo vorzugsweise Chloreisen entwickelt wird, in das vorgeschlagene Wasser zu treiben. Obgleich zur Erreichung dieses Zweckes das Löthrohr zu Hülfe genommen wurde, so entstanden doch häufig Stopfungen im Knie und in dem Theile der Röhre, welcher durch den Kork nach der Vorlage führte. Selten möchte man mit Röhren, die nur *eine* Kugel haben, beim Aufschluss von Körpern, welche so vorherrschend eisenhaltig sind, wie die Eisensauen, ohne den Apparat zu sprengen, wegkommen. Sehr leicht und elegant wird hingegen die Operation bei Anwendung von Röhren mit zwei bis drei Kugeln oder besser, mit einer Kugel und einem erweiterten cylinderförmigen Ansatze. Die Sublimate sind in die zweite und resp. dritte Kugel, so wie in den erweiterten Ansatz mit Leichtigkeit durch eine Spiritusflamme einzutreiben. Erleichterung entsteht, wenn der Weg von der ersten Kugel zum Ansatze oder zu den folgenden Kugeln nicht zu weit und der Theil der Röhre, welcher die Kugeln u. s. w. verbindet, nicht zu enge ist. Hauptsache bleibt es immer, den zur Aufnahme der Chlormetalle bestimmten Räumen eine hinlängliche Grösse zu geben, so dass keine weitere Forttreibung durch die engen Röhren und namentlich durch das Knie derselben in die Flüssigkeit nöthig wird. Im Verlaufe der Operation hat man dann auf Nichts zu sehen als auf stete Offenerhaltung der Ein - und Austrittsöffnungen an den zur Aufnahme der Chlormetalle bestimmten Räumen durch Unterhalten einer Spiritusflamme. Hat man eine Röhre mit drei Kugeln oder mit zwei Kugeln und einem erweiterten Ansatze angewendet, so treibt man zunächst die Chlormetalle bis in die zweite Kugel. Erwärmt man hierauf diese sehr mässig, so erlangt man dadurch, dass zunächst diejenigen Chlormetalle sich in Dämpfen erheben, welche am leichtesten flüchtig sind, wo dann ihre Farbe sehr gut unvermischt beobachtet werden kann.

Wenn sich, nachdem die Hitze so gesteigert und einige Zeit erhalten worden war, dass der Boden der Glasröhre dunkelrothglühend wurde, keine Dämpfe mehr entwickelten, wenn vielleicht das Chlor in der Kugel mit seiner eigenthümlichen Farbe hervortrat, liess man den Apparat unter fortwährender Durchleitung von Chlor nach und nach erkalten.

Hierauf wurde die Kugel, in welcher sich die nicht flüch-

tigen Chlormetalle mit der Kohle befanden, abgesprengt. Dieser Rückstand war ziemlich voluminös, dem freiberger kupferhaltigen Ausglühsilber nicht unähnlich, von starkem, aber nicht metallischem Glanze. An der untern Fläche, wo er am Glase sass, zeigte sich deutlich eine Ansammlung von Kohle, darüber fanden sich krystallinische Schuppen von gelblichweisser, ins Olivengrüne übergehender, noch weiter herauf von schwach bräunlicher, zu oberst von einer Farbe, die zwischen Kastanien- und Nussbraun stand. Die Oberfläche war traubig. Wasser löste den Rückstand sehr schnell, unter Zurücklassung von Kohle, zu einer blass rosenrothen, fast mahagonifarbenen Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit färbte sich bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nach einiger Concentration durch Abdampfen schön smaragdgrün, bei Verdünnung mit Wasser verschwand das Grün, und die Mahagonifarbe trat wieder ein. Es war leicht, in dieser Flüssigkeit sehr wenig Eisen und Molybdän, nebst Kobalt, Nickel und Kupfer aufzufinden. Ammoniak fällte nämlich, wenn die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure längere Zeit erwärmt wurde, einige Flocken reines Eisenoxyd, die Solution hiervon war violett gefärbt. Schwefelwasserstoffammoniak schlug schwarze Schwefelmetalle nieder und löste mit kaum wahrnehmbarer Färbung etwas Molybdän auf, welches durch Fällung mit Chlorwasserstoffsäure dadurch erkannt wurde, dass der ausgeschiedene Schwefel blassbraun gefärbt war. Nach Destillation des Schwefels in einer kleinen mikrochemischen Retorte blieb sehr wenig graues Schwefelmolybdän zurück. Die vom Schwefelwasserstoffammoniak gefällten Schwefelmetalle, nachdem sie in Salpetersalzsäure gelöst waren, gaben mit Schwefelwasserstoffgas eine Fällung von Schwefelkupfer, und zurück blieb eine röthliche Flüssigkeit, aus welcher nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs, mit Ammoniak so wie mit Kali und Schwefelwasserstoffammoniak, Nickel und Kobalt hervortraten.

Wurden die flüchtigen Chlormetalle mit wenig Wasser befeuchtet, so lieferten sie unter heftigem Aufzischen und dicker Dampfentwickelung eine grüne Solution. Nicht bei allen Partien entstand beim Befeuchten eine solche Explosion, nur stellenweise war die Einwirkung so heftig. Schon ehe die Berührung mit Wasser erfolgte, verwandelte sich das rosenrothe Sublimat erst in Blau, dann in Schwarzbraun. Das vorgeschla-

gene, jetzt chlorhaltige Wasser wurde zur Auflösung der flüchtigen Chlormetalle verwendet. Eine Partie dieser Solution wurde hauptsächlich in der Absicht verwendet, zu erfahren, ob neben Eisen und Molybdän noch Kupfer, Kobalt und Nickel mit den flüchtigen Chlormetallen übergegangen sei. Kupfer fand sich leicht, wenn Schwefelwasserstoff durch einen Theil der Flüssigkeit geleitet wurde; schon nach wenigen Stunden des Durchleitens, wo kaum etwas Molybdän gefallen war, lag das Schwefelkupfer schwarz am Boden und konnte nach der Filtration, Wiederauflösung und Behandlung mit Ammoniak, so wie durch das Löthrohr sehr bald erkannt werden. Kobalt und Nickel, welche sogar in kleinen Quantitäten leicht mit Hülfe des Löthrohrs aufgefunden werden können, fanden sich indessen durchaus nicht bei den flüchtigen Chlormetallen.

Quantitative Analyse.

Die in Vorstehendem beschriebenen Versuche hatten ergeben, dass Kohle, Schwefel, Phosphor, Molybdän, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer, neben Spuren von Aluminium, Calcium und Magnesium, die Bestandtheile der Eisensauen ausmachten. Um die Untersuchung zu vereinfachen, wurde die Bestimmung der drei letztgenannten Metalle oder deren Oxyde (Thonerde, Kalkerde und Talkerde) vernachlässigt. Der Aufschluss mit Chlor hatte vor allen andern angewendeten Methoden die besten Resultate gegeben, und so stand ich nicht an, auch zur quantitativen Bestimmung der Bestandtheile das Chlor zum Aufschluss zu wählen, um so mehr, da auf diese Weise die Kohle bestimmt und zugleich eine Trennung des Kobalts und Nickels von den andern Körpern bewirkt werden konnte. Das Verfahren bei der quantitativen Analyse war folgendes:

27) Eine gewogene Quantität nicht ganz fein gepulverter, aber sorgfältig ausgesuchter Eisensauen, der grobkörnigen wie der feinkörnigen Abänderung, wurde zur Bestimmung des Schwefels und Phosphors in Salpetersäure, zuletzt mit Zuhülfenahme von Wärme aufgelöst.

28) Der unbedeutende, fast ganz aus Schwefel bestehende Rückstand kam auf ein gewogenes, ganz kleines Filtrum. Sein Gewicht nach sorgfältigem Trocknen wurde bestimmt, darauf das Filter verbrannt und das Gewicht des gebliebenen feuer-

beständigen Restes, mit Berücksichtigung der Filterasche, von dem früher gefundenen Trockengewichte abgezogen. Hierdurch erlangte man die Bestimmung des Schwefels.

29) Die Auflösung 27) wurde fast zur Trockne abgedunstet, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, dann sehr viel Wasser und zuletzt eine Auflösung von Chlorbaryum zugefügt. Der so erhaltene schwefelsaure Baryt wurde nach gehöriger Erwärmung und Absetzung auf den Boden filtrirt, geglüht und gewogen, aus dem erhaltenen Gewichte die Menge des Schwefels berechnet, und zu der 28) gefundenen, addirt. Mit einigen Tropfen Schwefelsäure wurde der überschüssig zugesetzte Baryt weggeschafft.

30) Die nach 29) entstandene Flüssigkeit, welche sich in höchst diluirtem Zustande befand, wurde 8 Tage lang einem Strome Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Nach dieser Zeit erschien die Flüssigkeit ganz klar und fast wasserhell, kaum war ein Stich ins Bläuliche wahrzunehmen. Der zu Boden gefallene Niederschlag wurde abfiltrirt.

31) Die nach 30) erhaltene Solution wurde mit so viel Ammoniak versetzt, bis eine geringe Fällung und eine ganz schwache alkalische Reaction eintrat. Sodann wurden die Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffammoniak als Schwefelmetall niedergeschlagen, nach gehöriger Absetzung filtrirt und mit schwefelwasserstoffammoniakhaltigem Wasser ausgesüsst.

32) In der nach 31) dargestellten Solution, aus welcher die Schwefelmetalle entfernt worden waren, gab Chlorwasserstoffsäure eine Fällung von Schwefel, dessen Farbe blassbräunlich, von etwas beigemengtem Schwefelmolybdän, erschien. Nachdem der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden war, wurde filtrirt. Die durchgelaufene, völlig klare Flüssigkeit lieferte mit Ammoniak im Ueberschusse nicht die geringste Trübung. Sie wurde einstweilen zurückgestellt.

33) Eine kleine Partie blanker weicher Eisendraht wurde gewogen, in Salpetersäure aufgelöst, und die Lösung zu der zurückgestellten, viel Ammoniak im Ueberschuss haltenden Solution (32) gefügt. Nach geschehener Filtration, Glühung und Wiegung des entstandenen Niederschlags wurde die Menge Eisenoxyd berechnet, welche der angewendeten Quantität Eisen entsprach. Das Mehrgewicht des Niederschlags kam als Phos-

phorsäure zur Berechnung, aus welcher leicht der Phosphorgehalt zu finden war. Beiläufig bemerkt diente dieser Niederschlag, nachdem er in Salpetersalzsäure gelöst war, was erst nach längerer Zeit in der Wärme geschah, noch zu einer wiederholten Prüfung auf Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas, jedoch konnte keine Fällung von Schwefelarsenik erhalten werden.

34) Zur Bestimmung der Metalle und der Kohle wog ich eine Röhre mit einer Kugel und einem erweiterten Ansatze, füllte die erstere mit gröblichem Eisenpulver und wog wieder. Dadurch ergab sich die Menge des zum Aufschluss bestimmten Materials. Nachdem die Röhre mit dem Chlorentwickelungsapparate in Verbindung gebracht worden war, geschah die Umwandlung des Eisensauenpulvers in Chlormetalle nach Art des 26) beschriebenen Versuchs. Nach beendigtem Aufschlusse wurde der Apparat aus einander genommen, die Kugel von der Röhre abgesprengt und mit ihrem Inhalte schnell gewogen. Als letzterer mit Wasser abgespült und die Kugel vollständig getrocknet worden war, wurde sie leer gewogen, woraus sich das Gewicht der nicht flüchtigen Chlormetalle ergab.

35) Die in dem erweiterten Ansatze befindlichen flüchtigen Chlormetalle nahm das vorgeschlagene nur chlorhaltige Wasser auf; die Röhre wurde gehörig mit der Spritzflasche gereinigt und dann beseitigt.

36) Die in Wasser gelösten nicht flüchtigen Chlormetalle nebst der Kohle filtrirte ich über ein genau gewogenes kleines Filtrum. Durch mehrmaliges Wiegen des Rückstandes nach sorgfältiger Trocknung auf dem Filter, so oft bis keine Abnahme mehr bemerklich wurde, erhielt ich das Gewicht der Kohle. Sie gab mit dem Filter verbrannt keinen Rückstand.

37) Die von der Kohle nach 36) abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit etwas Salpetersäure längere Zeit erwärmt, dann mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt. Die unbedeutende Fällung von etwas reinem Eisenoxyd wurde geglüht, gewogen und daraus der Eisengehalt berechnet.

38) Die vom Eisenoxyd abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit (nach 37) behandelte ich mit Schwefelwasserstoffam-

moniak. Die gefällten Schwefelmetalle wurden, nachdem die Flüssigkeit kaum noch nach Schwefelwasserstoff roch, filtrirt.

39) Die durchgelaufene Flüssigkeit wurde zuletzt auf einem Uhrgläschen zur Trockne abgeraucht, der Rückstand in einer kleinen gewogenen mikrochemischen Retorte über der Spirituslampe behandelt und so der Schwefel abdestillirt. Nach dem Wiegen der Retorte ergab sich die sehr unbedeutende Menge des Residuum's, welches, nachdem kein Kobalt und Nickel darin aufgefunden werden konnte, als Schwefelmolybdän betrachtet und daraus der Molybdängehalt berechnet wurde.

40) Die Schwefelmetalle (38) kamen zur Auflösung in Salpetersalzsäure. Nach Filtration des ausgeschiedenen Schwefels erfolgte die Ausfällung des Kupfers mittelst Schwefelwasserstoffgas. Das gefällte und durch Filtration von der blassrothen Flüssigkeit getrennte Schwefelkupfer glühte ich im Platintiegel, löste es in Salpetersäure, filtrirte, fügte zu der Solution einige Tropfen Schwefelsäure, dampfte in einem kleinen Platinkessel zur Trockne ab, verjagte die überschüssige Schwefelsäure durch Glühen, und bestimmte das Kupfer als wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd, woraus der Kupfergehalt durch Berechnung gefunden wurde. Wasser löste das schwefelsaure Kupferoxyd ohne Rückstand, und Ammoniak bildete, ohne einen Niederschlag zu geben, eine lasurblaue Flüssigkeit.

41) Die nach 40) vom Kupfer befreite, nun blassrothe Flüssigkeit, kam auf die Sandcapelle und blieb hier so lange, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr bemerklich war. Alsdann wurde die Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd nach Phillips's Methode unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln vorgenommen. Obgleich eine sehr bedeutende Menge Chlorwasserstoffammoniak zu der Solution gefügt, dieselbe noch warm in ziemlicher Verdünnung mit ausgekochtem Wasser in eine wohl verschlossene Flasche, die ganz mit Flüssigkeit angefüllt wurde, gethan, und mit so viel Kali versetzt worden war, dass ein Niederschlag von reiner blassgrüner Farbe sich absetzte, und die darüber stehende Solution eine hellrothe Farbe annahm, in welcher Kali keine neue Trübung hervorbrachte, so zeigte das Löthrohr in dem filtrirten, gut ausgesüssten, geglühten und gewogenen Niederschlage doch eine so starke Ko-

baltreaction, dass ich es für gut hielt, denselben nochmals aufzulösen und nach der Phillips'schen Methode zu behandeln. Das nun erhaltene Nickeloxyd hatte nur 0,0025 Gramme an Gewicht verloren, gab aber doch eine, wenn auch weit schwächere Kobaltreaction als vorher; vollkommen kobaltfrei habe ich das Nickeloxyd nie, weder nach der Phillips'schen, noch weniger nach der neuerdings von Persoz vorgeschlagenen Methode durch Paraphosphorsäure erhalten. Aus dem Gewichte des geglühten Nickeloxyds wurde der Nickelgehalt berechnet.

Die vom Nickeloxyde abfiltrirte Flüssigkeit kam zur Behandlung mit Schwefelwasserstoffammoniak, um das Kobalt niederzuschlagen; in Salpetersalzsäure wurde das Schwefelkobalt wieder aufgelöst, und mit Kali das Kobaltoxyd ausgefällt. Nach dem Glühen und Wiegen wurde es nochmals aufgelöst und als schwefelsaures Kobaltoxyd bestimmt, um zu erfahren, ob bei der ersten Bestimmung eine höhere Oxydationsstufe eingemengt gewesen war.

42) Die in dem chlorhaltigen Wasser gelösten flüchtigen Chlormetalle (35) bildeten eine klare dunkelgelbe Solution; auf dem Boden des Glases hatte sich, durch Zersetzung des Chlorschwefels etwas Schwefel gesammelt, welcher durch Filtration getrennt wurde. Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit etwa sechs Tage lang geleitet, bewirkte die Ausfällung des Molybdäns so weit, dass die über dem Schwefelmolybdän stehende Solution fast wasserhell, mit kaum bemerkbarem bläulichem Schimmer erschien. Die Schwefelmetalle wurden, nachdem der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden war, auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gut getrocknet und durch oftmaliges Wiegen bis zu Uebereinstimmung der Gewichte, ihrer Menge nach bestimmt.

43) Von den getrockneten Schwefelmetallen (42) wurde so viel als sich vom Filter, ohne dieses zu beschädigen, trennen liess — wobei nur wenig am Filter hängend zurückblieb — in eine dünne mikrochemische Retorte gebracht und gewogen. Zur Controlle wurde das Filter nach vorheriger Wiedererwärmung mit dem daran hängen gebliebenen Reste ebenfalls gewogen. Ueber einer Spiritusflamme destillirte der Schwefel bis an den Hals der Retorte, welcher, als sich keine Schwefeldämpfe mehr erhoben, abgesprengt und so lan-

ge erhitzt wurde, bis aller Schwefel verbrannt war. Nach Abzug des bekannten Gewichts der Retorte bekam man durch Wiegen der Retortenkugel mit ihrem Inhalte nebst dem abgesprengten Halse die Menge des grauen Schwefelmolybdäns.

44) Um die Menge des Molybdäns, so wie die des Kupfers zu bestimmen, geschah die Lösung dieses Schwefelmolybdäns in Salpetersäure, welcher etwas Chlorwasserstoffsäure zugefügt worden war. Sie konnte vollständig genannt werden, da nur einige wenige Schwefelflöckchen zurückblieben, die jedoch nach dem Abgiessen der Flüssigkeit mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, unter Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure ebenfalls gelöst wurden. Aus dieser Lösung wurde zunächst die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt, und aus dem gefundenen Gewichte des geglühten schwefelsauren Baryts der Schwefelgehalt berechnet. Die so erhaltene Solution wurde zur Abtrennung des Kupfers mit Schwefelwasserstoffammoniak behandelt, es bildete sich ein sehr unbedeutender schwarzer Niederschlag, der in der fast schwarzen, bei einiger Verdünnung dunkelbraunrothen, und bei sehr starkem Wasserzusatz dunkelgoldgelben Flüssigkeit erst spät erkannt und dann abfiltrirt wurde. Nachdem derselbe mit dem Filter verbrannt worden war, löste ich den Rückstand in etwas Schwefelsäure auf, dampfte zur Trockne ab, vertrieb durch gelindes Erhitzen die überschüssige Schwefelsäure, und bestimmte aus der so erhaltenen geringen Quantität von schwefelsaurem Kupferoxyd den Kupfergehalt. Durch Subtraction des Kupfer- und Schwefelgehalts von der angewendeten Menge Schwefelmetall fand sich leicht der Gehalt an Molybdän. Durch Berechnung nach dem gefundenen Verhältnisse ergab sich ferner die Zusammensetzung der (nach 43) auf dem Filter gebliebenen geringen Menge Schwefelmetall.

45) Die (nach 42) durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas entstandene Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt, und alsdann eine hinlängliche Quantität Schwefelwasserstoffammoniak zugefügt. Nachdem das gefällte Schwefeleisen einige Tage unter mehrmaligem Umrühren der Solution stehen gelassen worden war, wurde es filtrirt und in Salpetersalzsäure wieder gelöst. Aus dieser Lösung wurde durch Ammoniak das Eisenoxyd niedergeschlagen und nach erfolgter

Glühung und Gewichtsbestimmung der Gehalt an Eisen berechnet. Die vom Schwefeleisen abfiltrirte schwefelwasserstoffammoniakhaltige Solution wurde vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, der Niederschlag, welcher keineswegs reinen Schwefel, sondern starke graubraune Färbung zeigte, nachdem der Geruch von Schwefelwasserstoff fast entfernt war, auf ein gewogenes Filtrum gebracht, und einer ähnlichen Behandlung unterworfen wie bereits früher (43 und 44) angegeben worden ist. Dadurch wurde noch eine nicht unbedeutende Quantität Schwefelmolybdän ermittelt, dessen Molybdängehalt zu dem schon gefundenen addirt worden ist.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung waren:

1) In 100 Theilen der grobkörnigen Abänderung, dem oberen Theile der Eisensaue, als Hauptmasse:

Kohle . .	1,415
Schwefel .	0,085
Phosphor .	6,044
Molybdän .	9,133
Eisen . .	73,256
Kobalt . .	0,772
Nickel . .	4,631
Kupfer . .	1,788
	97,124

2) In 100 Theilen der feinkörnigen Abänderung des vom beschriebenen schwachen glänzenden Streifens:

	I.	II.
Kohle . .	1,309	0,871
Schwefel . .	0,461	0,596
Phosphor . .	4,583	3,514
Molybdän .	27,327	28,485
Eisen . .	57,680	57,909
Kobalt . .	} 5,500	0,670
Nickel . .		3,418
Kupfer . .	2,488	2,446
	99,348	97,909.

Ausser den angegebenen Stoffen fanden sich, wie diess schon angegeben worden ist, noch geringe Mengen von Aluminium, Calcium und Magnesium.

Die Analyse No. II wurde von einem andern Stücke als die von No. I gemacht, um zu erfahren, ob die glänzenden feinkörnigen Streifen verschiedenartiger Eisensauen einerlei Zusammensetzung haben, was der Hauptsache nach für die unter-

suchten Stücke allerdings der Fall ist. Ueberhaupt glaube ich annehmen zu dürfen, dass diess für die Mannsfeld'schen Eisensauen durchgängig gelten wird, indem es wahrscheinlich ist, dass die feinkörnige Abänderung als eine bestimmte chemische Verbindung betrachtet werden darf. Merkwürdig ist der Umstand, dass Metalle, wie Molybdän, Eisen, Kobalt und Nickel, welche für sich die stärksten, in unsern Oefen nur mit Mühe hervorzubringenden Hitzgrade zur Schmelzung verlangen, wenn sie in passenden Verhältnissen zusammentreten, einen Körper bilden, der so leichtflüssig ist, dass er vor dem Löthrohre mit Leichtigkeit geschmolzen werden kann, von der Hauptmasse, der eigentlichen Eisensaue, sich absondert und die untere Lage formirt. Dieses Verhalten ist zwar schon an manchen Metalllegirungen bemerkt worden, z. B. an dem leichtflüssigen Rose'schen Metalle, indessen möchte darum die Beobachtung dieser Erscheinung an den genannten Metallen nicht an Interesse verlieren. Das Molybdän scheint zur Bildung dieser feinkörnigen und leichtflüssigen Abänderung wesentlich, denn es giebt eine grosse Anzahl Eisensauen, welche nicht die geringste Andeutung des mehrerwähnten Streifens liefern. Untersucht man solche Eisensauen, so findet man ihren Molybdängehalt stets in geringer Menge, und zwar selten bis 8 p. C., halten indessen unsere Eisensauen mehr als 8 p. C. Molybdän, so wird in der Regel wenigstens eine Veränderung der untersten Lage, meistentheils aber eine Andeutung des feinkörnigen Streifens, wenn nicht dieser selbst, sichtbar. Alle diese Thatsachen machen es wahrscheinlich, dass zwischen dem elektronegativen Molybdän und dem elektropositiven Eisen als Hauptbestandtheilen, eine bestimmte chemische Verbindung besteht. Noch grössere Wahrscheinlichkeit möchte die beobachtete Thatsache liefern, dass Eisensauen, an welchen der feinkörnige Streifen nicht wahrzunehmen ist, wenn sie noch ein oder mehrere Male dem Rohschmelzprocesse unserer Schiefern, also einer Anreicherungsarbeit unterworfen werden, Eisensauen liefern, an denen deutlich die feinkörnige Abänderung als unterste Lage hervortritt.

In der That ist, wenn man vorläufig annimmt, dass Kohle, Schwefel und Phosphor mit Kobalt, Nickel und Kupfer verbunden seien, das Molybdän in der feinkörnigen Abänderung in

solcher Quantität vorhanden, dass es mit dem Eisen molybdänsaures Eisenoxydul ($\dot{Fe}\ \dddot{Mo}$) bilden würde.

Es entsteht nun die Frage: Woher kommt das Molybdän in die Eisensauen? Da dem Rohschmelzprocesse im Mannsfeld'schen ausser Flussspath, welcher in ziemlicher Reinheit und nur mitunter etwas schwefelkieshalfig angeliefert wird, durchaus keine fremden Mineralien und Gebirgsarten zugeschlagen werden, so folgt schon hieraus, dass der Molybdängehalt aus den Kupferschiefern herrühren muss. Nach vorläufiger Untersuchung einiger Schieferarten hat sich denn auch wirklich ein geringer Molybdängehalt ergeben, jedoch hat nicht ermittelt werden können, in welcher Verbindung das Molybdän den Schiefern beigemengt ist; wahrscheinlich ist es als Molybdänglanz vorhanden.

Den Mannsfeld'schen Kupferhüttenprocessen scheint das Molybdän in verschiedenen Gestalten, theils als Metall, theils geschwefelt, theils oxydirt, gern zu folgen. So habe ich es bereits in den Kupfersteinen, den Rohschlacken, den Rostschlakken (Schlacken, welche bei der Darstellung des Schwarzkupfers fallen), in dem Flugstaube von den Rohschmelzöfen und den Ofenbrüchen gefunden; auch scheint es in Spuren mit zum Schwarzkupfer zu treten.

II.

Ueber basisch molybdänsauren Baryt,

vom

Berg-Probirer Heine.

Behandelt man Pulver der sogenannten Eisensauen, deren Zusammensetzung ich im vorigen Aufsatze angegeben habe, mit entwässertem kohlensaurem Natron im Platintiegel über einer Glühlampe mit doppeltem Luftzuge so, dass eine Schmelzung erfolgt, und fügt zu der längere Zeit im Schmelzen erhaltenen Masse dann Wasser hinzu, so bleiben gewöhnlich noch unzersetzte Körnchen mit Eisenoxyd und andern Metalloxyden zurück, und in der Lösung findet man etwas Schwefelsäure und nicht unbedeutende Mengen von Molybdänsäure. Zur Wegschaffung der Schwefelsäure setzte ich zu der Auflösung so

ge Salpetersäure, bis alle Kohlensäure verjagt war, er-
rmte zwölf Stunden lang auf der Sandcapelle, und fügte
in salpetersauren Baryt hinzu. Nachdem der schwefelsaure
ryt abfiltrirt war, übersättigte ich die Solution mit Ammo-
k, um die Molybdänsäure an den Baryt zu binden. Es ent-
nd ein sehr bedeutender voluminöser weisser Niederschlag,
sich stark an die Wände des Glases ansetzte; er wurde
irt. Die Flüssigkeit lief vollkommen klar durchs Filtrum,
bte sich aber beim Aussüssen mit Wasser immer mehr und
ir, dessen ungeachtet wurde das Aussüssen ziemlich lange
tgesetzt. Von dem auf dem Filter gesammelten noch feuchten
derschlage wurde ein Theil zur Untersuchung weggenom-
n. Concentrirte Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure lösten
on so wenig, dass Schwefelsäure nur eine sehr geringe
ibung hervorbrachte, wurden die Säuren indessen hinrei-
nd mit Wasser verdünnt, so löste sich der grösste Theil ohne
end eine Gasentwickelung bis auf einen geringen Rückstand,
welchem jedoch keine Schwefelsäure zu finden war, auf.
r übrig gebliebene Niederschlag wurde bei einer Wärme, die
ht über 30° R. stieg, getrocknet, dann 0,629 Gramme zur
alyse eingewogen und diese Quantität schwach roth geglüht.
geglühte Masse war vollkommen weiss geblieben, und wog
h 0,598 Gr., hatte also 0,031 Gr. = 4,928 p. C. nicht sau-
Wasser verloren. Sie wurde mit concentrirter Schwefel-
re mehrere Tage in der Sandbadwärme behandelt, bis das
lz ganz zerfallen war, und der schwefelsaure Baryt schwer
dem Boden lag, dann wurde das Ganze in Wasser ge-
n, nach erfolgtem Absetzen filtrirt und gut ausgesüsst. Der
erhaltene schwefelsaure Baryt wog nach dem Glühen = 0,619
. = 0,406 Baryterde = 64,547 p. C. Beim Uebergiessen
s Salzes mit concentrirter Schwefelsäure wurde dessen Farbe
ss blaugrün; diese Farbe behielten die Stücke so lange, bis
e Zersetzung erfolgt war, auch die Solution nahm eine glei-
e Farbe an, und behielt sie bis nach erfolgter Zersetzung,
nach die Solution farblos wurde. Die Flüssigkeit, welche
ch der Filtration des schwefelsauren Baryts erhalten wurde,
n zum gelinden Abdampfen in einer Platinschale. Nachdem
s Wasser entfernt war, wurde behutsam noch so viel Hitze
gewendet, dass die Schwefelsäure verdampfte. In dieser Pe-

riode erhielt die Flüssigkeit ihre grünliche Färbung wied In dem Maasse, als Schwefelsäure fortging, wurde auch Solution dunkler, ganz zuletzt erschien sie braungrün. A sich keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr entwickelten, wu de die zurückgebliebene grünlich gefärbte gummiartige Mas der die Färbung jedoch nicht durch die ganze Masse mitg theilt war, da man deutlich eine zarte seidenglänzende wei Substanz theils neben, theils unter der grünen Farbe erkenn konnte, gewogen und 0,209 Gr. schwer befunden, entspr chend = 33,227 p. C. Diese grünliche Masse löste sich in sehr vielem kaltem Wasser und sehr langsam erst nach Ve lauf von acht Tagen. Die Lösung reagirte sehr sauer. Da der Berechnung sich ein Gewichtsüberschuss von 2,702 p. ergab, so vermuthete ich noch einen Rückhalt an Schwef säure, versetzte deshalb die Lösung mit einer hinreichend Quantität verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fügte Chlor ryum hinzu. Dadurch entstand ein nicht unbedeutender, na dem Glühen in jeder Säure unlöslicher Niederschlag von schw felsaurem Baryt, welcher 0,055 Gr. wog, entsprechend 0,01 Gr. = 3,005 p. C. Schwefelsäure. Zieht man diess von 33,2 ab, so bleiben 30,222 p. C. der gummiartigen Masse. Na dem durch Schwefelsäure aller überschüssig zugesetzte Ba entfernt und die Lösung von Neuem bis zur Trockne ab dampft war, wobei zur Entfernung aller Schwefelsäure et länger als vorher erhitzt wurde, doch nicht so stark, dass Boden des Platinkessels rothglühend geworden wäre, versuc man den Rückstand in heissem Wasser zu lösen. Diess lang schon nach Anwendung einer dreistündigen Siedehitze Wasserbade, jedoch nur durch sehr vieles Wasser. Die so haltene Solution wurde zu Reactionen verwendet. Folgen sind die Resultate:

Farbe der Solution ganz blassgrün, fast farblos.

Röthet deutlich Lackmus.

Giebt mit Säuren keine Fällung.

Schwach mit Chlorwasserstoffsäure versetzt entsteht

durch Chlorbaryum keine Trübung,

durch Kaliumeisencyanür rother Niederschlag, der be Stehen braun wird und in Ammoniak löslich ist.

Versetzt man die Solution mit einer Spur Ammoniak, so dass sie noch etwas sauer bleibt, so entsteht

durch salpetersaures Silberoxyd ein weisser leicht in Salpetersäure und Ammoniak löslicher Niederschlag,

durch salpetersaures Quecksilberoxydul ein gelblichweisser in Salpetersäure löslicher Niederschlag,

durch Chlorcalcium und Chlorbaryum weisse Niederschläge in Salpetersäure löslich.

Weder Kali, noch Ammoniak, noch kohlensaures Natron bewirkten Fällungen.

Schwefelwasserstoffammoniak zur ammoniakalischen Solution gefügt, gab schön goldgelbe Lösung ohne Niederschlag. Säuren fällten daraus ein hellbraunes Schwefelmetall.

Zinnchlorür zu einer ammoniakalischen Solution gefügt gab blaugrünen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff gab hellbraune Fällung.

Wurde von der durch Abdampfen der Lösung erhaltenen trocknen Masse etwas vor dem Löthrohre behandelt, so entstand auf Platindraht in der äusseren Flamme mit kohlensaurem Natron ein Brausen und dann ein milchweisses Glas. In der inneren Flamme wurde das Glas trüber und erhielt eine graue Farbe.

Mit Phosphorsalz entstand in der äusseren Flamme ein warm gelbgrünes, kalt farbloses Glas; in der inneren wurde das Glas schmuzig, beim Erkalten blass smaragdgrün. Mit Borax entstand in der äusseren Flamme ein farbloses Glas. Bei etwas starkem Zusatz war das Glas warm gelb, beim Erkalten opalartig, beim Daraufsehen bläulich (wie edler Opal spielend); in der inneren Flamme wurde das Glas braun und zuletzt undurchsichtig.

Dampfte man einen Theil der Lösung auf Platinblech ab und glühte den Rückstand, so war selbiger selbst nach Wochen weder in kaltem, noch in heissem Wasser, noch in Säuren löslich, das Platinblech wurde indessen durch Kochen mit Wasser, dem etwas saures weinsteinsaures Kali zugefügt war, vollständig gereinigt.

Aus diesen Versuchen folgt, dass in der angeführten Lösung nur Molybdänsäure enthalten, und dass also der in Untersuchung gewesene Körper molybdänsaurer Baryt war.

Da mir noch ein kleiner Theil des Salzes zu Gebote stand, so wurde selbiger nochmals der Analyse unterworfen und dabei wieder Schwefelsäure zur Zersetzung angewendet. Das Salz wurde diess Mal zunächst einige Zeit im Platinkessel der Wasserbadwärme (60 bis 70° R.) ausgesetzt. 0,1678 Gr. gaben nach dieser Behandlung 0,1596 Gr. und erlitten durch nachheriges Glühen keinen Gewichtsverlust mehr, folglich hatte man 0,0082 Gr. Wasser verloren = 4,887 p. C., ein Resultat, was ziemlich genau mit dem vorigen durch Glühen des Salzes erhaltenen übereinstimmt. Ob dieser Wassergehalt, dessen Sauerstoff ziemlich genau $1/_4$ des Sauerstoffs im trocknen Salze ausmacht, als gebunden oder als blose anhängende Feuchtigkeit zu betrachten ist, muss ich unentschieden lassen. — Ferner wurde erhalten: 0,1655 Gr. schwefelsaurer Baryt = 0,1086 Gr. Baryterde und durch Abdampfen der schwefelsäurehaltigen Flüssigkeit nach Abscheidung des überschüssigen Baryts und einiges Erhitzen 0,046 Gr. Molybdänsäure. Diesemnach entsteht ein Analysenverlust von 2,981 p. C., welcher nur dadurch erklärt werden konnte, dass Molybdänsäure, wenn sie mit Schwefelsäure abgedampft und zur Verjagung der letzteren einer schwachen Hitze unterworfen wird, zum Theil mit verflüchtigt wird. Diese Vermuthung wurde durch einige Versuche vollkommen bestätigt. Löste man nämlich die erhaltene Molybdänsäure von Neuem in Wasser, versetzte sie mit Schwefelsäure und dampfte ab, so entstand bei dem ersten Versuche ein Verlust von 3,26 p. C., bei dem zweiten betrug derselbe 2,63 p. C.

Berechnet man nun nach den wirklich gefundenen Gewichtsmengen die Zusammensetzung dieses molybdänsauren Baryts procentalisch, so erhält man

	nach Versuch 1.	nach Versuch 2.
Wasser . .	4,928	4,887
Baryterde . .	64,547	64,719
Molybdänsäure .	30,222	27,413
	99,697.	97,019.

Dass der Verlust, welcher namentlich bei der zweiten Analyse dadurch bedeutend geworden ist, weil zu gänzlicher Verjagung der Schwefelsäure die Molybdänsäure länger und etwas stärker erhitzt wurde, als es bei der ersten Analyse der Fall war, wo sich noch Schwefelsäure bei der Molybdänsäure

vorfand, der Verflüchtigung eines Theils der letzteren Säure zugeschrieben werden muss, ist einleuchtend. Es muss daher die Analyse richtiger werden, wenn die Molybdänsäure durch den Verlust bestimmt wird, und dann stellt sich das Resultat:

	nach Versuch 1.	nach Versuch 2.
Wasser . .	4,928	4,887
Baryterde . .	64,547	64,719
Molybdänsäure .	30,525	30,394
	100,000.	100,000.

Lässt man das Wasser, welches vielleicht als anhängende Feuchtigkeit zu betrachten ist, weg, so erhält man:

	nach Versuch 1.	nach Versuch 2.	durch Rechnung.
Baryterde. . .	67,893	68,044	2 Atome = 68,050
Molybdänsäure .	32,107	31,956	1 Atom = 31,950
	100,000.	100,000.	100,000.

Nach Brandes (s. Gmelin's Handbuch der theoretischen Chemie S. 835) enthält der molybdänsaure Baryt:

Baryterde . .	51,55	entsprechend 1 Atom	= 48,427
Molybdänsäure.	48,45	- - 1 -	= 51,573
	100,00		100,000,

und also dessen Zeichen $\dot{Ba}\,\dddot{Mo}$, während der von mir untersuchte ein basisches Salz ist und das Zeichen

$$\dot{Ba}_2\,\dddot{Mo}$$

verdient. Von ersterem unterscheidet sich letzterer hauptsächlich dadurch, dass er beim Glühen nicht blau wird, sondern weiss bleibt.

III.

Erneuerte und nachträgliche chemische Prüfung der Mineralquelle zu Liebenstein im Herzogthume Sachsen-Meiningen,

von

Dr. H. Wackenroder,
Professor zu Jena.

Eine ausführliche chemische Untersuchung des liebensteiner eisenhaltigen Säuerlings, eines schon seit alten Zeiten vielfach und mit Erfolg benutzten Gesundbrunnes, wurde von mir am Schlusse des Jahres 1831 angestellt, und dann in dem „Neuen Jahrbuche der Chemie und Physik B. V, H. 9" mitgetheilt. Die-

selbe ist auch, als eine besondere Schrift unter dem Titel: „Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Liebenstein im Herzogthume Sachsen-Meiningen, von H. Wackenroder. Halle. 1832“ in den Buchhandel gebracht worden. In dieser Schrift ist nun S. 10 u. s. w. die Prüfung des Mineralwassers mit Reagentien angeführt, und dabei bemerkt worden, dass diese Untersuchung nur mit solchem Wasser vorgenommen werden konnte, welches mir in verpichten Flaschen zugeschickt war. Da es aber, wenn gleich nicht unerlässlich, doch immer wünschenswerth ist, dass die Mineralwässer auch an der Quelle mit Reagentien geprüft werden, und da es noch wünschenswerther ist, dass die fortwährend als Heilmittel benutzten Mineralquellen, wenn auch nicht immer quantitativ, doch wenigstens qualitativ von Zeit zu Zeit analysirt werden, um sich von der Beständigkeit ihrer Mischung zu überzeugen: so glaubte ich die sich kürzlich dargebotene Gelegenheit, das liebensteiner Mineralwasser an seiner Quelle prüfen zu können, nicht unbenutzt lassen zu müssen. Auf einer Geschäftsreise im verwichenen Herbste nämlich führte mich der Weg nach Liebenstein, und versehen mit den gebräuchlicheren Reagentien konnte ich nun das frisch geschöpfte Mineralwasser der nachfolgenden Untersuchung unterwerfen. Ehe ich aber dieselbe anführe, mögen noch einige Vorbemerkungen Platz finden.

Zu der in meiner Schrift angeführten Literatur über Liebenstein und seine Heilquelle ist noch hinzuzufügen: „Die Mineralquelle zu Liebenstein, ein historisch-topographischer und heilkundiger Versuch von Dr. I. H. G. Schlegel, Meiningen 1827“, eine ihrem Zwecke gewiss entsprechende Brunnenschrift. — Ueber die geognostischen Verhältnisse der Quelle würden sich mit Berücksichtigung der immer mehr consolidirten Hebungstheorie jetzt wohl ansprechendere Vorstellungen anwenden lassen, als es Heim und Hellmann in einer früheren Periode der Wissenschaft vermochten. Auf die Untersuchungen dieser beiden ausgezeichneten Geognosten habe ich aber in meiner oben vererwähnten Schrift vorzüglich verweisen müssen. Man kann jetzt nicht füglich umhin, anzunehmen, dass der liebensteiner Schlossberg, so wie auch der grössere Altenstein von dem darunter liegenden Granit emporgehobene Dolomit-Berge *sind.* Dieses Verhältniss stellt sich deutlich in der Nähe des

ensteiner Gesundbrunnens heraus. Von dieser Quelle ab zieht
h südlich auf dem Wege nach Brotterode der zu Tage ste-
nde Granit fort, und bildet um den Fuss des liebensteiner
rges an dieser Seite einen Kranz. An dem südlich gele-
nen nächsten Berge, dem sogenannten Corällchen, tritt der
anit noch deutlicher zu Tage. Derselbe erscheint hier theils
ttenförmig und enthält kieseligen Eisenstein von schwarzer
rbe eingelagert, theils ist er bröcklich und grussig. Dem
scheine nach ist dieser Granit *Albitgranit*, was jedoch bis
zt noch nicht durch eine chemische Untersuchung bestimmt
sgemittelt ist. Der bröckelige Granit ist meistentheils in Zer-
zung begriffen, kaolinhaltig, und wird daher mit Wasser
eich. Hieraus erklärt sich auch, wie auf dem so beschaf-
nen Granit die Mineralquelle aus dem Dolomit-Berge hervor-
ten, und die Bestandtheile enthalten kann, welche sowohl
rch die Untersuchungen Anderer, als auch durch die mei-
ge darin nachgewiesen worden sind. Der bei der Quelle her-
rtretende Granit grenzt auch den Zechstein-Dolomit in seinen
ffallenden äusseren Formen von dem Sandstein ab, welcher
dwestlich von der Quelle und in ihrer Nähe lagert. Dieser
ndstein gehört zu dem, welcher das Flussbett der Werra
n Meinigen bis Stacha bildet, und in den auffallendsten Durch-
hnitten bei Wesungen und Salzungen sich darstellt. In Be-
ff dieses Sandsteins will ich nur bemerken, dass derselbe
eistens roth gefärbt, sehr glimmerreich und schieferig ist, aber
ine Spur von *Bitterspath* zeigt, dessen Vorkommen in dem
ndstein bei *Jena*, an der entgegengesetzten, der östlichen
eite des thüringer Waldes, diese Formation des Sandsteins
arakterisirt, wie ich in meinen kürzlich erschienenen „*Mine-
logisch-chemischen Beiträgen zur Kenntniss des thüringi-
hen Flötzgebirges*, Heft 1. Jena, 1836; Cröker'sche Buch-
ndlung" darzuthun versucht habe.

Die Mineralquelle zu Liebenstein fand ich bei meinem Be-
che derselben am 10. October 1836 in sehr lebhafter Bewe-
ng und Wallung, und schon hieraus, so wie aus dem ange-
hmen und lieblichen Geschmacke des Wassers, aus der völ-
en Klarheit und den übrigen sinnlichen Eigenschaften dessel-
n konnte sehr leicht die Ueberzeugung von der Unveränder-
hkeit der Quelle binnen fünf Jahren gewonnen werden. Die

nachstehenden Versuche mit dem frisch geschöpften Wasser wurden im Beisein des Herrn Postmeisters Zocher, unter dessen Aufsicht der Mineralbrunnen zu Liebenstein steht, vorgenommen.

1) Lackmuspapier in das klare, farblose Wasser eingetaucht, röthete sich schnell, nahm aber an der Luft seine blaue Farbe wieder an, woraus sich die Gegenwart der freien Kohlensäure ergiebt.

2) Beim Umgiessen des Wassers perlt dasselbe zwar nur wenig, aber sehr stark, wenn hineingeworfener Zucker sich darin auflöst. Setzt man dem Wasser weissen Wein und Zukker zugleich hinzu, so erhält man ein stark moussirendes, angenehmes Getränk, gleichwie bei Anwendung anderer starker Säuerlinge.

3) Curcumapapier bleibt in dem Wasser zwar unverändert, bräunt sich aber schwach beim Abtrocknen an der Luft, was dem Gehalte des Wassers an kohlensaurem Natron beizumessen ist.

4) Mit Salzsäure vermischt moussirt das Wasser ziemlich stark, und beim Stehen sammelt sich die Kohlensäure in grossen Blasen an den inneren Seitenwänden des Probirglases an.

5) Aetzkali bringt erst nach gutem Zusatze einen starken, weissen Niederschlag darin hervor, welcher auch beim Stehen ziemlich weiss bleibt.

6) Aetzammoniak bewirkt einen etwas schwächeren weissen Niederschlag, welcher beim Stehen gelblichweiss wird.

7) Kohlensaures Natron erzeugt einen geringen, beim Stehen sich jedoch vermehrenden, ganz weissen Niederschlag.

8) Kohlensaures Ammoniak verursacht selbst auch nach längerem Stehen der Flüssigkeit nur eine sehr geringe, weisse Trübung, ohne einen eigentlichen Niederschlag zu bewirken.

9) Schwefelwasserstoffsäure bewirkt anfangs keine Trübung; allmählig aber wird die Flüssigkeit ganz schwarz und undurchsichtig. Hinzugefügte Essigsäure löst das erzeugte Schwefeleisen langsam, aber vollständig wieder auf.

10) Schwefelwasserstoffsaures Ammoniak trübt das Wasser sogleich stark mit grünlichschwarzer Farbe. Von Salzsäure

wird die Flüssigkeit sogleich, von Essigsäure aber nur ganz allmählig wieder aufgehellet.

11) Cyaneisenkalium bewirkt eine weisse Färbung, die beim Stehen allmählig in einen hellblauen Niederschlag übergeht.

12) Rothes Cyaneisenkalium färbt das Wasser auf der Stelle dunkelblau, und aus der Flüssigkeit setzen sich später Flocken von Berlinerblau ab.

13) Eine wässerige Auflösung des Gerbstoffs bewirkt im ersten Augenblicke des Hinzufügens keine Farbenveränderung des Wassers. Dann aber purpurescirt die Flüssigkeit und wird trübe. Späterhin setzt sich ein röthlichbrauner Niederschlag aus derselben ab, welcher auf Zusatz von Essigsäure unter Aufbrausen zum Theil aufgelöst wird, zum Theil aber als Gerbstoffeisenoxyd mit violettblauer Farbe unaufgelöst bleibt*).

14) Eine mit Essigsäure angesäuerte wässerige Auflösung des Gerbstoffs bringt ebenfalls anfangs keine Färbung des Mineralwassers hervor; beim Stehen aber erfolgt unter Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs allmählig eine röthliche und dann violette, starke Trübung.

15) Oxalsaures Eisenoxyd verursacht einen starken Niederschlag. Wird der Kalk durch dieses Reagens vollständig aus dem Wasser entfernt, und die abfiltrirte Flüssigkeit versetzt mit

16) reinem phosphorsaurem Natron und Aetzammoniak, so bildet sich ein starker, krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde.

17) Oxalsäure bringt in dem Wasser eine starke, weisse Trübung hervor.

18) Phosphorsaures Natron erregt in dem Wasser zwar eine weisse Trübung, diese verschwindet jedoch vollkommen wieder in neu hinzugefügtem Mineralwasser. Deshalb wird auch von einer geringen Menge des Reagens gar keine Trübung, von einer grösseren Menge desselben hingegen eine starke Fällung in dem Wasser hervorgebracht. Aus diesem Umstande erklärt es sich genügend, wie in den Säuerlingen,

*) Vergl. meine Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, Th. I, Jena, 1836, S. 180.

selbst ziemlich grosse Mengen von phosphorsaurem Kalk aufgelöst enthalten sein können.

19) Neutrales schwefelsaures Kupferoxyd bringt erst allmählig beim Stehen der Flüssigkeit eine grünlichweisse Trübung hervor, welche späterhin in einen, in Säuren mit Aufbrausen auflöslichen Niederschlag übergeht.

20) Mit einer geringen Menge von Anderthalb-Chloreisen entsteht eine gelblichweisse Trübung, und späterhin ein brauner flockiger Niederschlag.

21) Einfach-Chlorquecksilber bewirkt gar keine Trübung. Beim Stehen entweicht aber etwas Kohlensäure.

22) Von einer hinreichenden Menge von Alaun wird das Wasser getrübt, und ein ziemlich starker, flockiger Niederschlag setzt sich ab, dessen Bildung und Abscheidung durch die freie Kohlensäure verzögert zu werden scheint.

23) Kalkwasser im Uebermaass giebt einen weissen, flockigen, schon in einer kleinen Menge des Wassers leicht wieder auflöslichen Niederschlag.

24) Salpetersaurer Kalk erregt nicht die geringste Trübung. Wird aber Aetzammoniak hinzugefügt, so erfolgt bei einigem Stehen ein sehr starker, weisser, flockiger Niederschlag.

25) Chlorbaryum bringt einen ziemlich starken, in Salzsäure unauflöslichen Niederschlag hervor.

26) Essigsaures Bleioxyd bringt einen sehr starken Niederschlag hervor, welcher von verdünnter Salpetersäure unter Aufbrausen zum Theil leicht aufgelöst wird.

27) Salpetersaures Silberoxyd giebt einen starken, weissen, an hellem Tageslichte bald violett werdenden, in Salpetersäure nicht sichtbar verschwindenden Niederschlag.

28) Salpetersaures Quecksilberoxydul verursacht einen weissen bis gelblichen, copiösen Niederschlag, welcher beim Stehen grau wird. Auf Zusatz von Salpetersäure wird derselbe wieder weiss, und löst sich einem kleinen Theile nach wieder auf.

29) Mit einem gleichen Volumen absoluten Alkohols vermischt, bleibt das Wasser anfangs klar; später jedoch stellt sich eine geringe Trübung ein.

Vergleicht man nun die Resultate dieser Versuche mit

denen, welche in meiner oben erwähnten Schrift über Liebenstein angeführt worden sind, so ergiebt sich, dass das liebensteiner Mineralwasser sich noch ganz so gegen Reagentien verhält, wie vor fünf Jahren. Zugleich zeigt es sich aber auch, dass mehrere Reactionen des frisch geschöpften Wassers stärker sind, als des verschickten, und zwar genau in der Weise, als es früher von mir vermuthet und ausgesprochen wurde. Dem zu Folge kann es auch nicht bezweifelt werden, dass die Mineralquelle zu Liebenstein unverändert ihre Mischung bewahrt hat, welche ich bei der früheren quantitativen chemischen Analyse dieses Mineralwassers so genau als möglich auszumitteln mich bemüht habe. Abgesehen also von den Naturschönheiten Liebensteins, von den zur Benutzung des Gesundbrunnes getroffenen zweckmässigen Einrichtungen und von der fürstlichen Gunst, dessen sich Liebenstein fortwährend zu erfreuen hat, zeigt auch der innere Gehalt dieser Heilquelle, dass sie den heilkräftigsten Mineralwassern mit vollem Rechte an die Seite zu stellen ist. Daher scheint es mir sehr wohl erlaubt zu sein, wenn ich die Resultate meiner quantitativen chemischen Untersuchung dieses Mineralwassers, aus denen sich zugleich die oben angeführten Reactionen am kürzesten und vollständigsten erklären, auch hier angebe und wiederhole.

Der liebensteiner eisenhaltige Säuerling enthält:

	in 1000 Gr.	in 1. Civilpfunde, oder in 16 Unzen.
Krystallisirtes schwefelsaures Natron .	0,40890 Gr.	3,1403 Gr.
Zweifach kohlensaures Natron . . .	0,03623 -	0,2783 -
Chlornatrium	0,16757 -	1,2869 -
Chlorkalium	0,02136 -	0,1641 -
Krystallisirte schwefelsaure Talkerde .	0,08435 -	0,6478 -
Chlormagnesium (mit 5 M.-G. Wasser)	0,20356 -	1,5634 -
Krystallisirter schwefelsaurer Kalk .	0,04017 -	0,3085 -
Zweifach kohlensaurer Kalk	0,81483 -	6,2579 -
Zweifach kohlensaure Talkerde . . .	0,28833 -	2,2144 -
Zweifach kohlensaures Eisenoxydul. .	0,09563 -	0,7343 -
Zweifach kohlensaures Manganoxydul	0,01958 -	0,1504 -
Kieselerde mit Spuren von Alaunerde .	0,00314 -	0,0241 -
	2,18365 Gr.	16,7704 Gr.
Freie Kohlensäure	2,36878 -	18,1922 -
	4,55243. -	34,9626. -
		In 1. Pfunde
Freie Kohlensäure dem Volumen nach in 1000 Gr. oder in 1000 C.-C. Mineralwasser	1196,063 -	31,8809 -
	C.-Centimet.	Rhl. D. C. Zoll

Eine grosse Aehnlichkeit hat das liebensteiner Mineralwasser mit dem pyrmonter, was aus einer Vergleichung der oben angeführten Analyse mit der des letzteren Mineralwassers von Brandes und Krüger hervorgeht. Im Folgenden sind beide neben einander gestellt, dabei aber die Salze in wasserle erem ustande berechnet worden.

	Liebensteiner Wasser; in 1. Civilpfunde.	*Pyrmonter* Wasser; in 1. Civilpfunde.
Schwefelsaures Natron . . .	1,3890 Gr.	1,5586 Gr.
Kohlensaures Natron . . .	0,1589 -	4,0235 -
Chlornatrium	1,2869 -	0,4046 -
Chlorkalium	0,1641 -	- - -
Schwefelsaure Talkerde . .	0,3183 -	3,1628 -
Chlormagnesium	0,8076 -	0,4276 -
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,2444 -	6,0320 -
Kohlensaurer Kalk . . .	4,3546 -	5,8733 -
Kohlensaure Talkerde . . .	1,4598 -	0,1933 -
Kohlensaures Eisenoxydul . .	0,5297 -	0,7389 -
Kohlensaures Manganoxydul .	0,1088 -	0,0200 -
Kieselerde	0,0241 -	0,0954 -
Harzige Materie	- -	0,1133 -
	10,8462 Gr.	22,6433 Gr.
Kohlensaures Gas	37,0858 C.-Z.	44,92Cub.-Zoll.
Schwefelwasserstoffgas . . .	- -	0,84 - -

Zur Pflanzenphysiologie und organischen Chemie.

I.

Beiträge zur Chemie der Metamorphose der Pflanzenfarben,

vom

Prof. Hünefeld in Greifswald.

Während verschiedene Chemiker einzelne Farbestoffe nach hren verschiedenen chemischen Beziehungen untersuchten, bechäftigte sich vorzüglich Schübler mit den chemischen Verältnissen der Blüthenfarben im Ganzen, und untersuchte die Vertheilung der Farben in den verschiedenen Pflanzengattunen und Familien überhaupt, womit er zugleich die Untersuhung über das Verhältniss der riechenden Pflanzen verband, velche in denselben Gattungen und Familien vorkommen. Leider ist dieser rastlose Mann nicht mehr. Schübler's Veruche waren wohl die ersten schätzbaren Materialien zu einer ünftigen *Chemie der Metamorphose der Pflanzenfarben*, und ie aus diesen Versuchen und Zusammenstellungen gezogenen esultate sind für die weiteren Fortschritte sehr wichtig. Phisophische, physiologische Ansichten über die Pflanzenfarben-Ietamorphose, und namentlich auch solche, wie sie in der erdienstvollen Schrift von Pieper, „das wechselnde Farbenerhältniss in den verschiedenen Lebensperioden des Blattes, ıch seinen Erscheinungen und Ursachen, Berlin 1834," nieergelegt sind, gewinnen die festen Ausgangs- und Anhaltsuncte nicht ohne eine vielumfassende comparative chemische ntersuchung, entbehren ohne dieselbe eines wichtigen Ele-

ments, und damit auch der vollen Anerkennung. Soweit es der Ort und Zweck meines Aufsatzes gestattet, werde ich auf diese Schrift an verschiedenen Stellen zurückkommen. Es ist auch hier die Aufgabe, das Sein im Werden darzulegen. Das Sein ist das Zeitlichfixirte, und diese Fixationen, die wesentlich auch zu jedem Organischen gehören, kommen vorzüglich durch den Chemismus der Natur zu Stande, der im Wesentlichen das Indifferenzirungsstreben heterogener ponderabler Substanzen ist. Obwohl der Organismus fortwährend in einem Anderswerden begriffen und diess seine eigentliche Lebensseite ist, so dass auch Alles, was zur Erkennung der Gesetzmässigkeit in ihm ausser der eigentlichen Physiologie geschieht, die physiologische Bedeutung nie aus den Augen lassen darf, damit die wissenschaftliche Erfassung des Organismus ein treues Abbild des Lebens selbst werde, so ist doch auch die Erforschung dessen, was in seiner Materiatur verhältnissmässig eine gewisse Constanz hat, eine unbedingte Nothwendigkeit für die Physiologie, und sie ahmt hierin auch den organischen Entwickelungen nach, die keineswegs immer eine ruhig fortlaufende progressive Verkettung sind.

So reiht sich auch die Pflanze nicht unmittelbar an das Thier an, sondern es zeigen sich nur Verknüpfungspuncte, deren Auffindung von grosser Bedeutung für die Wissenschaft ist. Die Pflanze, welche vorzugsweise nur lebt, um sich fortzupflanzen, hat ihre vorzüglichste Bedeutung darin, dass sie dem thierischen Organismus das Leibliche vorbereitet aus dem Ausserorganischen oder Vereinzelten. Des Thierreichs mannigfache gestaltliche individuelle Entwickelungen sind gesichert in der Ernährung durch die Pflanze! Obschon die Blume sowohl nach ihrem vitalen Process, als auch nach ihrer chemischen Verrichtung einige Beziehungen mit dem Thierischen gemein hat, so ist sie doch von einem selbstständigen thierischen Organismus weit entfernt. Wenn man sagt: „an Bedeutung ist der Schmetterling eine losgerissene individualisirte Blume, ein selbstständig gewordenes Sexualorgan; er nimmt keine Nahrung zu sich, lebt nicht für sich, sondern nur fürs Geschlecht, daher theilt er mit der Blume, wie Bedeutung so auch die Farbenpracht," s. Pieper a. a. O., so ist das nur ein interessanter ästhetischer Ausspruch.

Es scheint der Bedeutung der Pflanze, das Vermittelnde

zwischen Ausserorganischem und Thierischem zu sein, die an ihr herrschende Farbe, das Grün, zu entsprechen; es ist jedenfalls die indifferente pflanzliche Farbe in dem actuell-organischen Zustande, es ist auch *die* Farbe an der Pflanze, die der thierische Instinct der Erhaltung sucht.

Mit den weiteren Differenzirungen treten auch die differenteren Farben hervor. Bei dieser farbigen Differenciation ist das optische Moment identisch, weil es nur allgemein die differente Beziehung zum Licht bezeichnet, aber die Ursache der Differenzirung kann sehr verschieden sein, was gar sehr zu beachten ist. „Das sich entfaltende Blatt geht durch eine oder mehrere Farbenstufen zur normalen Vegetation, das welkende Blatt dagegen durch eine oder mehrere Farben zum Tode über. Jenes fängt mit der Farbe an, womit diess aufhört. Beide haben daher einen entgegengesetzten Gang. Der Farbenwechsel des welkenden Blattes ist also eine rückschreitende Metamorphose. Beim sich entfaltenden Blatte bekommt das Stengelleben, beim welkenden Blatte das Wurzelleben das Uebergewicht, daher der entgegengesetzte Gang." Pieper. Sehen wir zunächst hierbei auf den chemischen Moment, so geschieht dort eine Veränderung unter Desoxydation, hier eine mit Oxydation. Wegen der oft sehr verschiedenen differenzirenden Ursache ist es auch sehr angegemessen, die organischen Farben mit verschiedenen Namen zu belegen. Dierbach *) theilt die blauen Pflanzenfarben ein in 1) blaue Farbstoffe der Blüthen und Früchte (Naturblau), das sind solche, welche schon während des Lebens der Pflanze ausgebildet sind; ich würde sie actuell organische nennen; 2) blaue Farbenstoffe der Ernährungsorgane der Wurzeln, Stengeln, Blätter (chem. Pflanzenblau), d. s. solche, welche selten während des Lebens ausgebildet sind, sondern sich durch eine anfangende chemische Entmischung zu entwickeln scheinen; ich möchte sie Destructionsfarben nennen. Hierher rechnet Dierbach auch den Indigo und das Flechtenlackmus. Ich würde sie lieber zu den Entmischungsfarben rechnen, diese als dritte Reihe bezeichnend, d. h. solche, welche sich ganz nach chemischer Affinität und zwar vorzüglich unter den Einflüssen der Atmosphäre, vorzüglich des Sauerstoffs und des Alkali's bilden. Dierbach bemerkt von dem chemischen Pflanzenblau:

*) S. Pharm. Centralbl. 1832.

„Was hier erst nach dem Tode geschieht, zeigt sich bei manchen Zellenpflanzen, z. B. mehreren Löcherpilzen, Boletus, während des Lebens, indem die weisse Farbe ihrer fleischigen Substanz bei dem Zerschneiden blau wird. Das Blau der Flechten ist von dem Indigo und dem Blau der Krotonarten wesentlich verschieden, und seine Darstellung wird durch einen ganz andern chemischen Process bedingt."

Zwischen der rein physiologischen Ansicht der Farben und der rein chemischen giebt es ein Mittleres, und diess muss zur Entscheidung des Ganzen vorzüglich studirt werden. Welche Kluft war vor Tiedemann's, Gmelin's, Eberle's, G. Müller's Arbeiten über die Verdauung zwischen der rein physiologischen und der rein chemischen Ansicht dieses Processes? Wie hat sich diese nicht schon bedeutend vermindert. Aber immer erscheint es nothwendiges Erforderniss, vor der Aufstellung allgemeiner Gesetze, die specielle Metamorphose zu kennen, namentlich zu wissen, was äusserlich dazu benutzt wird. Doch hier tritt uns eine ganz neue Aufgabe entgegen, die auch dem Obigen entspricht, nämlich die eigenthümliche Beziehung vereinzelter organischer Körper zur organischen Mischung kennen zu lernen, und diese Aufgabe hat sich vorzüglich aus dem Verhalten der Diastase und ähnlicher organischer Stoffe zu verschiedenen organischen Mischungen herausgestellt. Der Organismus wirkt nicht blos in polaren, sondern auch assimilatorischen Processen, und diese heben auch hier die materiellen Substrate.

Bevor ich weiter gehe, muss ich zuvörderst erwähnen, dass wir seit Schübler's Untersuchung eine sehr werthvolle chemisch-physiologische Arbeit „über die Farben der Blüthen," von Dr. Clamor Marquart, Bonn 1835, s. auch Brandes's Archiv der Pharm. VI, 3. 1836, besitzen, auf die ich an verschiedenen Stellen meines Aufsatzes zurückkommen werde. Auch die Arbeiten von Dierbach und Elsner, s. Fechner's Rep. der organischen Chemie 2, haben werthvolle Beiträge gewährt.

Die ursächlichen Momente der Fixationen in der Metamorphose der Pflanzenfarben darzulegen, wäre der Hauptgegenstand der Chemie derselben. Diese würde zunächst zu erstreben haben: 1) die Mittel, die organische Materie auf gewissen Stu-

fen von dem vitalen Process gleichsam abzuschneiden, so dass sie aber in ihrer naturgemässen Mischung möglichst beharre. Dieses Mittel gewährt am meisten die Methode der Pflanzentrocknung, welche ich in einem besondern Schriftchen bekannt gemacht, und von der ich auch in Breslau und Bonn (im Verein der Naturforscher und Aerzte) gesprochen habe, s. auch Erdmann's Journal für techn. und ökon. Chemie B. X, H. 1. Ferner ist 2) nöthig, die Pflanzenfarbe möglichst zu isoliren, von den übrigen Bestandtheilen der Blumen u. s. w. zu sondern, ohne destruirende Mittel. Auch hierzu ist die angegebene Methode sehr wohl geeignet: das Pigment wird aus dem innigeren organischen Zusammenhang gebracht, und lässt sich in den meisten Fällen aus den fein gepülverten Petalen so schnell mittelst Wasser extrahiren, dass die übrigen erst der Aufweichung bedürfenden Gemengtheile fast ganz zurückbleiben. Ich will diess freilich fürs erste nur von den blauen Blüthen sagen, mit denen ich mich zunächst beschäftigt habe. Nach Clamor Marquart werden zur Darstellung der Farbstoffe die wohl gereinigten Petalen bei 12 — 20° R. mit Weingeist von 85 p. C. im Dunkeln digerirt, das Extrahirte wird bei gelinder Wärme verdampft, und der Rückstand durch Wasser in den extractiven auflöslichen Farbenstoff und in den harzigen unauflöslichen geschieden. Jedenfalls ist das blaue Pigment, was nach meiner Methode ausgeschieden wird, weniger verändert, als dieses, und es ist auch nur das Wasser das geeignete (natürliche) Auflösungsmittel für das blaue Pigment. Dierbach hebt hervor, dass kein blauer vegetabilischer Farbstoff harziger, und andererseits kein grüner extractiver Natur sei.

Es ist ferner für jene Aufgabe nöthig 3) erst die Zustände und äusseren und inneren chemischen Agentien zu prüfen, welche der organischen Metamorphose zunächst zur Disposition stehen, und diese Prüfung auch innerhalb der organischen Quantitäten anzustellen. Uebersicht man die Veränderungen der Pflanzenfarben, insbesondere der der Blumen durch Weingeist, Säuren, Alkalien, Metallsalze u. s. w., so ergiebt sich nur zu deutlich, dass sie zur Kenntniss der vitalen Metamorphose allein noch nicht führen können. Die wichtige Bedeutung der Rücksicht auf die Quantitäten zeigt sich am deutlichsten an der Wirkung des Alkali's, und gewiss benutzt die

Pflanze nur äusserst geringe Mengen von Alkali und Säure, um die daran geknüpften Metamorphosen zu bewirken. So haben mich denn die früheren Versuche in Bezug auf die Pflanzenerhaltung zu den Studien geleitet, welche ich so eben angedeutet habe. Ich habe mich zuerst mit den blauen Blüthen beschäftigt, und der Leser empfange im Folgenden die mit ihnen angestellten Versuche, und betrachte dieselben, so wie die daran geknüpften Folgerungen und Vermuthungen als die Erstlinge einer Arbeit, welcher ich eine Reihe von Jahren widmen werde. Ich hatte im vorigen Jahre die Blüthen folgender Gewächse nach meiner Methode getrocknet, und bis zu den diessjährigen Versuchen conservirt: Viola tricolor, Viola odorata, Centaurea cyana, Baletrisia austriaca, Campanula grandiflora, trachelium, persicifol. u. a., Iris hortensis und hispanica, Polemonium coerul., Aconitum Napellus u. a., Salvia varieg., Delphinium Consol. grandifl. u. a., verschiedene Aquilegien, Gilia aggregata, Cynoglossum und Anchusa offic., Cynoglossum Omphalod., Echium pyrenaicum und vulgare, Borago offic., Nepeta cataria, Scilla campanulata, Veronica spicata, Clematis integrif., Polygala vulg., Tradescantia, Lupin, Lupinus u. e. a.

I. Die vollkommen ausgetrockneten und in ihrer Farbe permanent gebliebenen Blüthen wurden in *trocknes Sauerstoffgas*, *Wasserstoffgas*, *kohlensaures Gas*, *atmosphärische Luft* gebracht, und zwar 1) Sauerstoff ohne Licht, 2) dasselbe mit Licht, 3) Wasserstoff ohne Licht, 4) dasselbe mit Licht, 5) Kohlensäure ohne Licht, 6) dieselbe mit Licht, 7) atmosphärische Luft ohne Licht und 8) atmosphärische Luft mit Licht und blieben unter diesen Einflüssen, einige 2 Jahre, andere ½ — 1 Jahr*). Die Absperrung geschah durch Verschliessung der Gefässöffnungen mittelst eingeriebener gläserner Stöpsel und Schellack. Die Absperrung mittelst Quecksilber war theils zu kostspielig und unbequem, theils auch in Bezug auf fremde Hände zu unsicher. Zur möglichsten Erreichung der absoluten Trockenheit, denn die Blüthen konnten vielleicht noch eine Spur Feuchtigkeit enthalten, wurde in die Versuchsgläser etwas geglühter salzsaurer Kalk gethan. Das Licht wurde dadurch abgehalten, dass der bezügliche Theil der Flaschen in einen Kasten von

*) Diese Versuche wurden schon vor einigen Jahren begonnen. S. meine oben angeführte Schrift.

Eisenblech gesetzt wurde. Das Resultat dieser Versuche war, *dass sämmtliche Blüthen unverändert blieben, und hiernach bleicht das Licht die blaue Farbe nicht aus, wenn das Medium, durch welches es hindurch geht, absolut trocken ist.* Es ist bekannt, dass eine Reihe von chemischen Verbindungen unorganischer Körper nicht erfolgt, wenn die Feuchtigkeit fehlt; in Bezug auf die organischen Körper dürfte es wohl von allen gelten, dass sie in vollkommener Trockenheit unveränderlich sind, wie denn auch auf diesem Verhalten wohl die sicherste praktische Aufbewahrungsmethode mehrerer organischer Producte beruht. Bis jetzt ist mir keine Blüthenfarbe vorgekommen, welche bei höherer Temperatur flüchtig wäre, und es liegt die Flüchtigkeit vieler blauer Blüthen nicht in der Volatilisirung, sondern nur in der grossen Veränderlichkeit des Pigments unter den gewöhnlichen Einflüssen. Früher hatte ich gleichzeitig mit blauen Blüthen auch grüne Pflanzentheile, gelbe, rothe, orange u. a. Blüthen unter trockener Luft mittelst Quecksilber abgesperrt, und das Glasgefäss an das Licht gestellt: das Blau erhielt sich in einem Zeitraum von 2 Jahren unverändert (es waren die Blumen von Centaurea cyan., Veronica spic., Pelemonium, Viola od.), aber die übrigen Farben waren bis zum schmuzigen Gelb geblichen. Es hat sich mir auch entschieden gezeigt, dass, wenn eine blaue Blüthe, die sonst unter den gewöhnlichen Umständen leicht verschiesst, vollkommen trocken gelegt worden ist, sie sich doch viel länger in einer nicht ganz vollkommen trocknen Luft erhält, als manche andersfarbige Blüthe. Es könnte daher sein, dass dieser frühere Versuch die feuchte Luft nicht ganz absperrte, gleichwohl ist es mir wahrscheinlicher, dass das nichtblaue Pflanzenpigment häufig volatilisirbar sei (wir kennen bereits mehrere flüchtige gelbe und rothe Pigmente), oder doch durch den Einfluss des (warmen) Sonnenlichts zur Entmischung gelangt; denn ich bemerkte damals, dass das Bleichen derselben Farben in der Dunkelheit mindestens viel geringer war. Ich muss diesen Gegenstand den weiteren Reihen meiner Versuche überlassen *). Die Art und Weise, wie die sogenannten zusam-

*) Meissner (neues Syst. der Chemie 1835. S. 422) bemerkt, dass das Pigment des Saflors, des Curcuma's, des Wau's, des Brasilienholzes u. s. w., selbst in ausgepumpten und hermetisch verschlos-

mengesetzten Farben verschiessen, namentlich das Grün, ist nicht geeignet, zu beweisen, dass das Pflanzengrün eine Zusammensetzung eines gelben und blauen Pigments sei, vielmehr zeigt es sich als eine selbstständige Farbe.

II. Die oben genannten blauen Blüthen wurden *denselben Gasarten, im Dunkeln und im Hellen,* aber im *feuchten Zustande* ausgesetzt: 1) *Verhalten zu feuchtem Sauerstoffgas im Hellen oder mit Licht: das Resultat war, das sämmtliche Blüthen mehr oder weniger bald ausblichen, unter Kohlensäurebildung sich entmischten, und den bekannten üblen Entmischungsgeruch annahmen.* Die sehr leicht zerstörbaren Blüthenfarben, z. B. Cichorium, Campanula, Baletrisia, Veronica u. a., zeigten sich schon in sehr kurzer Zeit, zuweilen in wenigen Stunden verblichen. Da die Kohlensäure ein Product der Zersetzung ist, so entsteht auch kein Uebergang in Roth, auch wirkt die Kohlensäure nur sehr schwach röthend ein. 2) *Das Verhalten im feuchten Sauerstoffgase im Dunkeln war dasselbe*, doch hielten sich die Farben etwas länger. Zuweilen zeigte sich aber die Erscheinung auch wohl umgekehrt; ich glaube, dass diess darin seinen Grund hatte, dass die Wärme des Lichts eine gewisse Entfeuchtung der Blüthen verursachte, bei welcher die Zersetzung schon langsamer werden musste. 3) *In dem feuchten Wasserstoffgase* hielt sich das Blüthenblau ziemlich lange, bei einigen, und zwar den weniger flüchtigen Farben, 14—21 Tage ohne merkliche Veränderung; dann aber fielen die Zellen zusammen, und es verblich die Farbe bis zum schmuzigen Gelblichweiss, ohne eine intermediäre Farbennüance. Wurden die noch unveränderten Blüthen an die atmosphärische Luft gebracht, so wurden sie schnell missfarbig, wenn sie nur feucht genug blieben. 4) *In dem feuchten Kohlensäuregase* wurden die leicht verbleichenden blauen Blüthen bald bleich, jedoch mehr weiss als missfarbig, die andern hielten sich 8—14—21 Tage, und vergingen dann ohne intermediäre Röthung. Auch der sorgfältigste Zusatz von Alkali konnte das

senen gläsernen Röhren, durch Einwirkung der Sonnenstrahlen verbleiche, wie diess auch auf anderem Wege durch Sauerstoff geschieht. Ob diese Pigmente vollkommen trocken waren? denn eine absolute Trockenheit ist für die Erhaltung des Blumenblaues durchaus nothwendig.

Weiss nicht wieder blau machen; es wurde nur ein Gelb oder Grünlichgelb erreicht. *5) In der feuchten atmosph. Luft war die Veränderung wie im Sauerstoffgase, nur schwächer.* Das im Dunkel wirkende Wasserstoff- und kohlensaure Gas zeigte eine geringere Einwirkung.

III. Verhalten der genannten blauen Blüthen zu destillirtem und Brunnen-Wasser.

Einige blaue Blüthen sind so empfindlich gegen basische oder eine innigere Salzbildung erstrebende Stoffe, dass es gar sehr auf die Reinheit des Wassers ankommt bei diesen Prüfungen. Ich habe bemerkt, dass der Gipsgehalt des Brunnenwassers gegen das Blüthenblau indifferent ist; so ist es nicht, wie bekannt, der Gehalt an kohlensaurem Kalk; dieser dunkelt oder grünt das Blau, wie ein schwaches Alkali. Die Grünung des Blüthenblaues bewirken auch die Bicarbonate. Wie wir noch weiter hin sehen werden, folgt das Grün erst auf eine Verdunkelung des Blau, und resultirt nun erst aus dem Uebergreifen des basischen Stoffs über die Neutralisation des aciden Stoffs in den blauen Blüthen. In einem besonderen Aufsatz, siehe dieses Journal Bd. VIII, Seite 425, habe ich dargethan, dass das destillirte Wasser nicht selten etwas kohlensaures Ammoniak enthalten werde, falls es aus Brunnenwasser bereitet worden ist, und dass namentlich in und um Greifswald kaum ein Brunnen ist, der ein von grösseren oder geringeren Spuren kohlensauren Ammoniaks freies destillirtes Wasser gebe. Es entsteht durch die Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks und kohlensauren Kalks.

Unter den aufgeführten blauen Blüthen waren die von Borago officinalis, Echium pyrenaicum und vulgare und Cynoglossum offic. und Omphalod., ich hatte keine Gelegenheit, noch andere Species zu erhalten, welche das blaue Pigment an Wasser nicht abtraten, nur ein schwaches Roth demselben ertheilten, welches beim Erhitzen der Flüssigkeit sich sehr zersetzbar zeigte. Die übrigen blauen Blüthen geben ein mehr oder weniger intensives Blau oder Rothblau und Blauroth ab, was eine verschiedene Beständigkeit beim Erhitzen zeigte. Aber dieses verschiedene Beständigsein ist nicht allein in dem Farbenstoff begründet, sondern in den Stoffen mit, welche die Petalen aus-

serdem enthalten und an das Wasser absetzen. Ganz besonders ist hier der Extractivstoff zu beachten, der eine sehr verschiedene Beziehung zum Sauerstoff hat, so dass z. B. die Blüthen von Campanula, besonders die von Symphyt. coerul. einen sehr leicht oxydirbaren und durch Sauerstoff missfarbig werdenden Extractivstoff besitzen, welcher auch auf das Pigment in der Regel eine sehr schnell bleichende Wirkung ausübt. Von den genannten blauen Blüthen geben mit Wasser schön blaue oder röthlichblaue Tincturen: Viola odorata, Viola tricolor, Centaurea cyanā, Iris hortensis und hispanica, Aconitum Napellus; Salvia variegata, Aquilegia vulg. et speciosa, Lupia, Delphinium Cons. u. a.; folgende färbten das Wasser nur schwach blau: Campanula, Polemon. coerul., Nepeta Cat., Gilia aggreg., Scilla camp., Veronica u. v. a.; nach einigen Minuten Stehens und beim Erhitzen bis 50—60° und darunter bleichte die farbige Flüssigkeit sofort ganz aus, selbst im Dunkel. Die rein blauen, die, welche an den Weingeist kein Roth abgeben, wurden dabei sofort weiss, aber doch schmuzig weiss, die, welche etwas rothes Pigment enthielten, und solches in der Regel auch an den Weingeist absetzten, wurden erst röthlich und dann farblos. Immer aber zeigte es sich, dass dieses Roth auch leicht zerstörbar war. Der röthlichblaue Auszug von Baletrisia austr. wurde beim Erhitzen schnell röthlich. Cynoglossum off. gab nur einen röthlichen Auszug, der bald schmuzig braunlichgelb wurde. Polygala vulg. auch nur eine schwach rosarothe Flüssigkeit, die von Geran. coer. war auch nur röthlich. Der Auszug von Clematis integrif. war auch nur schwach blauröthlich. Die blassblaue Tinctur von Scilla camp. war sehr leicht zersetzbar.

Einige blaue Blüthen erscheinen auch ohne Wasser blau, so dass sie durch das Austrocknen sich nicht merklich verändern. Hierher gehören: Polemon., Cynogloss., Hepatica, Iris, Myosotis, Centaurea, Scilla, Delphinium, Nigella, Veronica u. v. a. Andere scheinen *Hydratfarben* zu sein z. B. Vinca, Symphytum, Viola tricolor u. a., wenigstens verändern sie sich beim Trocknen so, dass sie dunkler blau, graublau u. s. w. werden. Benetzt man sie wieder mit Wasser, so kommen häufig die vorigen Farben unverändert wieder, und, wie es scheint, dann, wenn es gelingt, dass das Wasser in die Zellen aufge-

gen, bevor die Blüthensubstanz zersetzt wird; gewöhnlich elingt es nur theilweise, an den Rändern der Petalen. Man t sich hierbei besonders in Acht zu nehmen, die Epidermis cht zu verletzen, damit der oxydable Extractivstoff nicht die uft berühre, und mit seiner Veränderung auch die des Pigents nach sich ziehe. Denn die getrockneten leicht zerstörbaren blauen Pigmente werden sehr bald bei der Verletzung nd Benetzung der Petalen zerstört.

Es fragt sich jedoch, ob nicht das Blauwerden mehrerer iolettrother, blaurother und einiger scheinbar nur rother Blüen nur darin seinen Grund habe, dass die durch die Entferung des interponirten Wassers dichter werdenden Blau-Lagen as Roth mehr oder weniger unterdrücken. Dass bei vorsichtigem, schnellem Trocknem keine chem. Veränderung eintritt, cheint sich daraus zu ergeben, dass das Wasser die frische 'arbe aus den wohl erhaltenen Petalen auszieht; auch sieht an schon, dass durch allmähliges Zusammendrücken der Pelen (so dass das blaue Pigment dichter wird —) die Farbe ich dunkelt.

Wir haben zwar verschiedene anorganische Verbindungen, eren Farbigkeit vom Wasser abhängig ist, z. B. die Sulphate on Kupfer und Molybdän, die Chloride von Kupfer und Koalt u. a. m. (s. das Weitere darüber in den Angaben von Talot, Pharm. Centralbl. 1833); indessen kann diess doch nicht ls Analogie schon gelten. —

Wurden die vollkommen trockenen schön blauen Blüthen er Kornblumen in eine Flasche mit einigen Tropfen Wasser ngeschlossen, so wurden sie in der Regel erst röthlich, bevor e blichen, und missfarbig wurden, und die Flasche enthielt was Kohlensäure. Es ist aber gewiss hier nicht die Kohlenure, welche röthet, sondern eine gleichzeitig oder doch mit r producirte organische Säure (ob vielleicht Milchsäure?, Esgsäure?), wo die Petalen dann auch durch das Trocknen nicht ieder blau wurden. Mit diesem wenigen Wasser entstand ohl eine nur partielle Entmischung, deren acides Product auf s restirende Blau röthend einwirkte. Durch die vorsichtige nwendung eines Minimum von Natronbicarbonat, oder Morhiumauflösung konnte auch das Blau wieder hergestellt werden.

Ich kann nicht die Meinung theilen, dass die Kohlensäure

zur Röthung des Blau der Petalen in der Vegetation benutzt werde; es ist auch durch Becquerel's und Edwards's Versuche bekannt, dass eine excretionsartige Entwickelung von Essigsäure bei dem Vegetationsprocess Statt findet —; sie fanden sie beim Keimen, und ein acides (?) Product zeigte sich auch bei dem Auswachsen von Blumenzwiebeln, und bei der Blatt-Entwickelung verschiedener Bäume.

Ein ähnliches oder gleiches acides Product möchte sich wohl auch (schon aus einem physiologischen Grunde) in der absterbenden Pflanze finden. —

IV. Verhalten der blauen Blüthen zur Wärme.

Ist es gelungen, sie vollkommen zu trocknen, ohne dass die Farbe verschwand, so können sie fast alle bis 80° R. ohne Veränderung erhitzt werden, und viele auch noch einige Grade höher. Sind sie aber feucht, so ertragen die sehr flüchtigen blauen Blüthen kaum eine Wärme von 30—40° R.

V. Verhalten der blauen Blüthen zu dem elektr. Agens.

Ob sich die Pflanze der electr. Processe bedient zur weiteren Entwickelung der gegebenen organischen Materie, wissen wir nicht; aber jedenfalls sind mehrere Vegetationsprocesse den electrischen analog. Dutrochet beobachtete, dass der Saft von Begonia sanguinea an dem positiven Pol der elektr. Kette roth, an dem negativen grün wurde. Pieper wiederholte den Versuch an Begonia discolor, und fand am positiven Pol Ausscheidung eines rosarothen, am negativen Pol Ausscheidung eines violetten Pigments. Der grüne Saft eines Blattes, so wie der gelbe eines welkenden Blattes blieb unverändert. Gewiss fordern solche Versuche eine sehr bedachte Anwendungsweise, und müssen mit möglichster Vielseitigkeit angewandt werden, um daraus richtige Folgerungen machen zu können. Nach den bisherigen Versuchen darf wohl angenommen werden, dass die Wirkung der ausserorganischen Elektricität eine secundäre sei; sie sondert die polaren Stoffe der etwa im Pflanzensaft befindlichen salzigen Verbindung in Basisches und Saures, und diese Gegensätze modificiren die Farbe. Diese secundäre Wirkung scheint auch aus dem obigen Versuch zu folgen. Sie ist analog der Wirkung der elektr. Kette auf das salzhaltige Eiweiss; es

gerinnt diess an dem positiven Pol, weil dort Salzsäure ausgeschieden wird. Die ausserorganische elektr. Polarität wirkt nach dem, was wir bisher erfahren haben, so auf die rein organische Substanz, dass sie sie höchstens zu polaren Stoffen distribuirt, deren Combination aber eine eben so unnatürliche ist, wie die dargestellten Gegensätze. Dennoch giebt es wohl gewiss auch viele organ. Stoffe, welche binär combinirt sein mögen, was ganz dem organischen Leben gemäss ist, da es zwischen bestimmten Fixationen und freien Entwickelungen fortwährend oscillirt. Piper bemerkt in seiner sehr interessanten Schrift: „die Pflanze entsteht und lebt durch polares Auseinandertreten der Wurzel und des Stengels.“ Die Wurzel bildet den positiven, der Stengel den negativen Pol. Die Rippen (Wurzeln des Blatts) wiederholen den überwiegend gewordenen Wurzel-Einfluss im Blatte und leiten den Farbenwechsel desselben. Farbenbild und Pflanze entsprechen sich in ihren gleichnamigen Polaritäten. Die Indifferenz des Farbenbildes bildet das Grün, nach der positiven Seite geht es durch Gelb und Orange in Roth, durch Blau und Indigo in Violett nach der negativen Seite. In Bezug auf Schübler's und Frank's Versuche bemerkt er: folgerten sie aber aus ihren Versuchen, dass Säure und Alkali die Ursache aller Pflanzenfarben sei, so übersahen sie freilich die Frage, woher denn Beides in der Pflanze entstehe. Offenbar müssen in derselben Ursachen walten, durch deren Einwirken das eine oder andere entsprechende Product geschaffen wird, welches wir als Säure oder Alkali erkennen (was auch noch nicht so ganz ausgemacht bei jeder Pflanze ist); dieses gegensätzliche Product bei verschiedenen Pflanzen setzt auch eine gegensätzliche Ursache voraus. Diese nennen wir Polarität, wodurch das Leben der Pflanze besteht. Oxydation und Alkalisation kann davon nur die Folge sein, und daher niemals als primäre Ursache der Pflanzenfarben gelten, obschon sie secundär einigen Einfluss haben können.“

Gewiss hat die Entwickelung der Pflanzenfarbe zunächst eine vitale Seite; aber es ist mit diesem Polaritätsgesetz auch nichts gewonnen, und entschieden giebt es ausser dem polaren vitalen Act noch einen andern assimilatorischen. — Die Beziehung auf verschiedene organische Processe, die Veränderung des Amylons durch Diastase, Veränderung der Pigmente durch aeth. Oele u. a. Körper lassen uns *wohl das* als Hauptsache der Aufgabe her-

vorheben, dass wir sehen, wie weit die actuelle chem. organische Mischung den gewöhnlichen Verhältnissen folgt; und in dieser Beziehung erblicken wir sofort wieder eine neue Reihe von Versuchen, die der Einwirkung verschiedener organ. Stoffe und der sehr geringen Quantitäten allgemein verbreiteter anorgan. Körper während des Lebens der Pflanze. Dass Pieper in seiner Ansicht zu weit geht, eben so, wie andere von chemischer Seite zu weit gehen, lehrt besonders der Ausspruch: Nirgend findet sich der Einfluss des Elektromagnetismus reiner ausgesprochen, als an der Pflanze. Die Spiralgefässe sind organisch fixirte elektromagnetische Strömungen.

VI. Verhalten zu basischen, namentlich alkalischen Stoffen.

Ich habe zwar die Einwirkung der kaustischen, der kohlensauren, der doppeltkohlensauren Alkalien und der Alkaloide besonders studirt, doch bedarf es nicht der dem gemäss gesonderten Angabe; denn die Einwirkung dieser Agentien auf die wässerigen Auszüge der blauen Blüthen lassen sich in Folgendem generalisiren: 1) eine sehr geringe Quantität von Alkali (am besten eignen sich Natronbicarbonat und Morphiumauflösung zu diesen Versuchen) färbt das Blüthenblau dunkler, das Röthlichblau blau, das Blau bis zum Indigblau, und Schwarzblau: 2) ein über diese Färbung hinaus geschehender Minimum's-Zusatz lässt ein Gräulichblau erscheinen; 3) ein stärkerer Zusatz erzeugt Grün; 4) ein noch stärkerer Gelb. Clamor Marquart bemerkt sehr richtig, „dass bei dem sehr veränderlichen Blau, Violett und Roth sehr vorsichtig zu verfahren, und die augenblicklich eintretende Reaction sorgfältig mit den späteren Veränderungen zu vergleichen sei. Ein Mehr oder Minder ist von grosser Bedeutung, und daher sind die Bleisalze, Alkalien und ähnlich wirkende Stoffe nur in sehr verdünnten Lösungen anzuwenden.“ Was in dem letzten Fall 4) sofort entsteht, geschieht nach einigem Stehen bei 3) und auch wohl bei 2), jenachdem die Farben mehr oder weniger leicht zersetzbar sind, denn hinter der Grünung entsteht die Zersetzung sofort. Alles Roth, was den blauen Blüthen beigesellt ist, was durch Weingeist ausgezogen wird, wird ebenfalls durch Alkalien grünlich und gelb, aber ich habe nicht finden können,

dass dieses Roht durch sehr geringe Zusätze von Alkali blau würde.

VII. Verhalten zu verschiedenen organischen Säuren:

Weinstein-, Citronen-, Aepfel-, Klee- und Gallertsäure und andern. Sowohl die anorganischen als auch organischen Säuren färben die blauen Pflanzenfarben, und namentlich auch die der Blüthen roth, wie es bekannt ist.

Die rein abgeschiedenen Pigmente geben mit den Säuren und Wasser rothe Flüssigkeiten, die sich ziemlich lange unverändert halten, wenn die Flüssigkeit nicht erhitzt worden ist; allmählig aber zersetzt sich das Roth, und scheint in einen bräunlichgelben Stoff verwandelt zu werden, welcher unauflöslich ist. Von dieser Veränderung, welche auch ohne Luftzutritt Statt findet, ist das geröthete Blau durch schwache Zusätze von Bicarbonat noch zu reduciren. Mehrere blaue Blüthen scheinen sich durch Gallussäure und Gerbstoff oder zu diesen übergängliche Extractivstoffe in ihrem natürlichen Zustande zu röthen, und namentlich enthalten die Blumen der Rosen, der Stockrosen und andere Gerbstoff und Gallussäure, welche das Roth verschieden nüanciren. Fügt man zu dem wässerigen Pigment-Auszug der blauen Petalen kohlensäurehaltiges Wasser, so röthet er sich; diese Röthung verschwindet bei grösserem Zusatz fast ganz. Sie scheint hierin der Wirkung der schwefeligen Säure ähnlich: ein geringer Zusatz von diesem macht das Blau röthlich, ein grösserer entfärbt es. Das Weitere siehe in dem folgenden Artikel dieses Journ. unter der Ueberschrift: „das mit schwefeliger Säure gesäuerte Wasser als Mittel zur Erleichterung der mikroskopischen Untersuchung von Pflanzentheilen.“ Mehrere halten dafür, dass das Roth bedingt sei durch Säure; es ist diess auch wohl sehr oft, namentlich bei den röthlich blühenden Varietäten der blauen Blumen; aber vieles Roth ist selbstständig, und nicht ein durch Säure geröthetes Blau, so z. B. wird das Roth der Blattstiele und Rippen von Beta brasiliensis nicht durch Alkali blau, so vorsichtig man diess auch anwendet. —

VIII. Verhalten zu ätherischen Oelen.

Schüttelt man den wässerigen Auszug der blauen Blüthen, besonders der sehr vergänglichen, mit einem ätherischen Oel,

oder noch besser, erwärmt man jenen mit dem aromatischen Wasser, so entsteht erst, wenigstens bei den meisten, ein Roth, dann ein Rosenroth, endlich wird die Flüssigkeit farblos. Einige Auszüge verlieren durch dieses Mittel sehr rasch ihr Blau, und besonders beim Erwärmen. Bei meinen Versuchen benutzte ich Citronen-, Anis- und Lavendelöl.

Nach Schübler's Zusammenstellung sind die *blauen* Blumen-Arten unter den Monokotyledonen weit seltener, als unter den Dicotyledonen, dagegen sind mehr *riechende* Arten unter jenen, so wie die Monokotyledonen sich zu weissen und gelbrothen Blüthen neigen. Verhältnissmässig sind die *riechenden blauen* Blüthen nur selten, und es ist in diesen der Blüthenbau auch so, dass das Pigment von den geruchvollen Theilen ziemlich gesondert ist. Quetscht man eine blaue Hyacinthe, ein blaues Veilchen, den blauen Flieder u. dergl. zwischen den Fingern nur leise, so ändert sich sehr bald die Farbe bedeutend, und auch der Geruch. Es scheinen das blaue Pigment und das ätherische Oel, welches doch in den meisten Fällen wohl den Geruch giebt, nicht wohl mit und neben einander bestehen zu können, — und da das Arom eine sehr häufige Bildung ist, so kommt wohl das Blau verhältnissmässig seltener in den Petalen vor.

IX. Verhalten zu leicht oxydirbaren Extractivstoffen, zu Mucin, zum Gummi, zum Zucker.

Die krystallisirbaren, weissen, luftbeständigen und nicht oxydirbaren Extractivstoffe wirken auf die blauen Pigmente nicht. Diese bleiben wie sie sind. Es verdienten diese Stoffe einen andern Namen. Die oxydirbaren Extractivstoffe, z. B. der des Obstes, machen die blauen wässerigen Tincturen zuerst schmuzig roth, darauf bleichen sie sie, und zwar ziemlich rasch, besonders beim Erhitzen an der Luft. Aber auch ohne Luftzutritt findet diese Veränderung Statt. Eben so auffallend wirkt das Mucin, der dritte Hauptbestandtheil des Mohls. Gummi und Zucker, wenn sie vollkommen rein sind, sind indifferent. Ich habe seit längerer Zeit verschiedene frische Pflanzentheile in concentrirter Zuckerauflösung, unter diesen auch verschiedene blaue Blüthen; sie haben sich nicht gehalten, sie sind allmählich ausgebleicht.

Ausser diesen mehr natürlichen Verhältnissen habe ich folnde geprüft.

X. Verhalten zu Weingeist.

Ich habe kein Blüthenblau gefunden, welches durch stärren Weingeist mit blauer Farbe extrahirt wurde. Diejenigen lüthen, welche schon an der Pflanze etwas Röthliches zeigen, ler auch mit röthlichen Blumen wechseln, geben an den Weineist nur ein helles oder dunkleres Rosenroth ab. Die Färng ist im Ganzen nur schwach, nur die dunkelvioletten Irislüthen färben den Weingeist ziemlich intensiv amathystfarben. eben die scheinbar reinblauen Blüthen etwas Roth an den Veingeist, so ist es doch immer sehr leicht zerstörbar, und trägt das stärkere Erhitzen nicht. Wie die blauen Blüthen ich verhalten, wenn sie längere Zeit in Alkohol und Aether egen, habe ich nicht versucht. Aber das Blattgrün vergeht ald in Aether, und hängt man Obst in Aetherdunst von reiem Aether, so wird es in 12–24 Stunden missfarbig, gelbichbraun, und beinahe so verändert, wie wenn es faulig eworden wäre. Ich bin geneigt, diese Aetherwirkung als eine atalytische zu bezeichnen.

XI. Verhalten zu verschiedenen neutralen Alkalisalzen:

Salpetersaurem Ammoniak, schwefelsaurem Natron, schwelsaurem Kalk, Chlorammonium, Chlornatrium, Chlorcalcium. ie drei ersteren Salze zeigten sich vollkommen indifferent, die ei anderen aber zeigten eine schwache alkalische Wirkung, sonders das Chlorcalcium. Wird salpetersaures Ammoniak d Kreide zusammengerieben, und dann befeuchtet eine Zeitng hingestellt, so zieht Wasser daraus etwas kohlensaures mmoniak aus, und daher grünt das von diesem Salzgemenge filtrirte Wasser auch die blauen Tincturen.

XII. Verhalten zu einigen metallischen Salzen:

Schwefelsaurem Eisenoxydul, Eisenchlorid, Zinnchlorür, eiessig, Bleizucker, salpetersaurem Quecksilberoxydul. Das hwefelsaure Eisenoxydul bewirkte entweder eine mehr oder eniger starke Nüancirung des Blau und Röthlichblau in's Grünchblaue, etwa in's Grünlich-Indigblaue, oder auch in's Indig-

blaue, namentlich färbt es den wässerigen Auszug der Viola odor., Viola tricolor, Iris hisp. sehr schön indigblau. Die Flüssigkeit wird dabei nicht getrübt, und es kommt auf die Quantitäten des Eisensalzes nicht wesentlich viel an. *)

Das Eisenchlorid färbte alle blaue Blüthentincturen grünlichbraungelb. Die Einwirkung des Zinnchlorürs war im Allgemeinen so, dass bei geringem Zusatz die Flüssigkeit bläulichroth, bei grösserem violett war, mit welcher Farbe auch der Niederschlag entstand. Einige Tincturen, z. B. die von Iris hisp., wurden auch bei einem sehr geringen Zusatz schön indigblau. Ein grösserer Zusatz von Bleizucker wirkte fast bei allen so, dass ein grünlichgelber oder auch gelber Niederschlag sich bildete, über welchen eine farblose Flüssigkeit stand; aber ein sehr geringer Zusatz färbte die blaue Tinctur etwas dunkler, die röthlichblaue in's Blaue; noch mehr war diess bei dem Bleiessig der Fall, der sich sonst ziemlich gleich dem vorigen verhielt. Das salpetersaure Quecksilber bewirkte entweder einen himmelblauen oder einen hellindigfarbenen Niederschlag, über welchem eine rosenfarbene Flüssigkeit stand, die aber sehr schnell farblos wurde, und einen flockigen schmuzigweissen Niederschlag erlitt.

Die obigen Veränderungen durch Eisenoxydul- und Zinnoxydulsalz, so wie die durch ein Minimum von Bleiessig scheinen wohl denen der Minima von Alkalien analog zu sein, auch werden sie durch die frischgefällten Hydrate dieser Basen hervorgebracht. Es sind wohl mehr neutrale (den neutralen Verbindungen analoge) Verbindungen des blauen Pigments mit dem Metalloxyde, während die grünen Niederschläge mehr die basischen darstellen. —

XIII. *Verhalten zu Schwefelwasserstoffgas-Wasser und Hydrothionkali-Auflösung.*

Das erste Mittel wirkt wie eine schwache Säure, und es bildet sich ein schönes Rosaroth, was sich ziemlich lange hält.

*) Der Saft der Brom- und Maulbeeren, der Phytolacca decandra, Sambucus nigr., Rhamnus Frang., der Kirschen u. v. a. wird durch Eisen- und Zinnoxydulsalz, so wie durch etwas Alkali blau. —

Eine entfärbende Reaction liess sich nicht wahrnehmen. — Das andere Mittel wirkt wie ein Alkali.

XIV. *Verhalten zu Mangan- und Chlorsäure.*

Beide zerstören das Blüthenblau sofort, und erzeugen bräunlichgelbe, gräuliche, gelbe Flüssigkeiten.

Nachdem ich noch eine Reihe von Versuchen mit mehreren noch nicht versuchten pflanzlichen Bestandtheilen in ihrer Beziehung zur blauen Farbe in der angegebenen Art werde angestellt haben, werde ich daran gehen, diese und die genannten Stoffe in ihrer Beziehung zum Blau in der vegetirenden Pflanze zu prüfen. Hierbei habe ich den Gedanken, die Pflanzen in einer bekannten Erde durch Humusauflösung zu ernähren, um zugleich die Metamorphose des Humus genauer zu studiren. Bei diesen Versuchen über die *gezwungenen Wechsel* der Blumenfarben (eine Bezeichnung von Marquart), aus welchen sich wohl auch der naturgemässe deutlicher ergeben wird, werden die Quantitäten der anzuwendenden Substanzen eine besondere Rücksicht erfordern *). — Bekanntlich sind es eigentlich nur die Hortensien, von denen man mit Bestimmtheit weiss, dass der Gehalt des Bodens an kohligen Substanzen, Eisenoxydul, schwefelsaurem Eisenoxydul, Alaun, die Production blauer Petalen begünstigt. Schübler und Lachenmeyer führen diese Wirkung auf Desoxydation zurück, und finden es höchst unwahrscheinlich, dass jene Stoffe als solche in die Pflanze aufgenommen und abgesetzt werden sollten. — Ich kann diese Meinung nicht theilen: Von den kohligen Bestandtheilen können wohl nur die anorganischen Bestandtheile (Gemengtheile) aufgenommen werden, und diese sind, nach der Asche der Kohle zu urtheilen, Kalk-, Eisen-, Thon-, Alkali- und Kiesel-Theile, welche, wie die obigen Substanzen, wohl entweder die Ausbildung des Blau begünstigen, oder aus dem producirten Roth (als Blau mit Säure) entwickeln mögen. Vergl. VI. Ich will hiermit keineswegs die Ansicht Lemaire Lisancourt's (über die Polychemie der Blumenblätter und Bracteen, Bullet. des Sciences p. l. soc. phil. 1824) schon theilen, dass diese meist

*) Payen und Chevallier geben an, dass Malven-Petalen schon durch $1/10000$ kohlens. Natr., oder $1/25000$ Kalk, oder $1/100000$ rein. Natron, oder $1/1000000$ Kali ganz gefärbt werden.

abhängig sei von dem beständigen oder vorübergehenden Vorhandensein einer grösseren oder geringeren Menge von Essigsäure oder Kohlensäure, wenn die Blüthe roth, und dessgleichen von Alkali, wenn sie anders gefärbt ist; denn nur theilweise möchte dies richtig sein, und auch diess bedarf noch der weiteren Prüfung.

XV. *Vorläufige Betrachtungen über die Erzeugung des Chlorophylls und anderer Farben.*

Macaire's Ansichten über diesen Gegenstand lassen noch viele Zweifel; die von Pieper, a. a. O., bedürfen wohl noch mehr der experimentalen Forschung. Nach Marquart ist das harzähnliche Chlorophyll ein Erzeugniss aus Wasser und Kohlensäure unter dem Einfluss des Lichts durch die Energie der Pflanze. Das Blau (Anthokyan) ist Chlorophyll ohne Wasser; dagegen spricht eben wohl schon die physiologische Entwickelung, — vergl. der Eingang des Aufs., und dann auch das chemische Verhalten: auch die stärkste Entwässerung des Chlorophylls giebt kein Blau. Dass conc. Schwefelsäure mit dem Chlorophyll bei der Zersetzung desselben blau wird, kann wohl nicht als Beweis für die obige Ansicht Marquart's angesehen werden. —

Sehen wir ab von der ersten Erzeugung der Pflanzensubstanz, und es ist der Moder oder Humus, wie es scheint, auch ein anorganisches Product (indem beim Auflösen des Gusseisens in Salpetersäure Moderartiges entsteht), so ist es wohl nicht unwahrscheinlich, dass das Chlorophyll sich ursprünglich aus dem Humus bildet; der feuchte Moder, absorbirt an der Luft Sauerstoffgas, erzeugt kohlensaures Gas, und bedeckt sich mit Schimmel; in der verdünnten wässerigen Lösung desselben erzeugen sich in einigen Tagen fadenförmige Gewächse, die am Lichte grün, zu grösseren Conferven werden. Es ist ferner die feuchte Dammerde (Humus) fähig, an der Luft, unter Kohlensäure-Bildung, zum Theil zu einer braunen extractivstoffartigen Materie zu werden; es kommt hinzu, dass die chem. Function der Wurzel auch zugleich in Absorption von Sauerstoff beruht, dass die letzte Veränderung der abgestorbenen Pflanze wieder in Humusbildung besteht. Hierauf dürfte der Chemismus der Wurzel dahin gehen, dass

der Humus durch Sauerstoff-Aufnahme zu auflöslichen, namentlich extractiven Stoffen werde, die sich weiter, unter dem differencirenden Einfluss der Vegetation, des Lichtes u. s. w. unter Ausscheidung von Sauerstoff und Aufnahme von Kohlenstoff in höher organische und niedriger organische und anorganische Stoffe theilen.

Gewiss spielen die leicht oxydablen Extractivstoffe eine sehr wichtige Rolle bei der mat. Metamorphose; es sind die Stoffe, welche sich unter dem Einfluss von Säure und Alkali oft sehr auffallend verändern; ausserdem sind sie bei ihrer allgemeinen Verbreitung doch in verschiedenen Pflanzen verschieden, wovon auch wohl die verschiedenen herbstlichen Blatt-Farben herrühren. Phloridzin, Corticin, Chinaroth, Brasilin, Gallussäure, Gerbstoff und analoge Substanzen*) scheinen verschiedene Oxydations-Metamorphosen des oxydablen und sehr variablen Extractivstoffs zu sein, so dass man wohl gewissermaassen sagen könnte: die Pflanzenmetamorphose stehe zwischen der Analyse und Synthese des Humus. Wir kennen mehrere in der Pflanze farblose Extractivstoffe, die durch Sauerstoffabsorption schön gelb, roth und bläulichroth werden, z. B. der des Erlenholzes; den Extractivstoff der Aepfel und Birnen röthet sich zuweilen sehr intensiv, besonders durch gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und etwas Alkali. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, dass Alkali von einigen Pflanzen bei der materiellen Metamorphose, namentlich auch der Farben benutzt werde. Dieses ist vielleicht nicht selten Ammoniak: Wir haben Pflanzen, die Ammoniak ausdunsten, und humussaures Ammoniak scheint das eigentliche Nahrungsmittel der Pflanzen zu sein. Die Bildung der Pflanzenfarbe aus dem zum Farbigwerden disponirbaren Extractivstoff durch Aufnahme von

*) Bestreicht man das etwas gequetchte Blatt von Sambucus nigra mit Eisenoxydulauflösung, so wird es schwärzlich grün, noch mehr findet diess bei dem etwas gelbgewordenen Blatte Statt. Mit der Zunahme eines gerbstoffartigen Extractivstoffs scheint die Vergelbung des Blattes zu entstehen. Wegen der damit zusammenhängenden Oxydationsmetamorphose ist das Blattgelb im Herbste selten wieder durch alkalische Stoffe in Blattgrün zu reduciren, es verhält sich hiermit wie mit einem durch Salpetersäure erzeugten gelben Fleck auf einem farbigen Kleidungsstücke. —

Sauerstoff kann man mit die der Blutfarbe vergleichen, welche aus den extractivstoffigen Bestandtheilen des Chylus durch Einfluss von Sauerstoff (und Alkali) hervorzugehen scheint. Das Eisen, das allgemein verbreitete oxydable, nicht dynamisch feindliche — Metall ist vielleicht dem Blute zur Erhöhung der Oxygen-Einsaugung, als Oxygensauger, gegeben.

Zusatz: Werden Veilchen, Muskathyacinthe, Weinblüthe, Lindenblüthe u. dergl. rasch und bei der gewöhnlichen oder doch nicht über 40° R. erhöheten Temperatur getrocknet, z. B. im Exsiccator (ohne, am besten mit Hülfe der Luftpumpe), und dann mit Wasser übergossen, so erscheint der frische Geruch wieder, werden die Blüthen vollkommen trocken verwahrt, so kann der frische Geruch noch nach Jahren so entwickelt werden. —

Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, Pflanzen mit Wurzeln so rasch zu trocknen, oder mit andern Worten, in ihrem vitalen Process gefangen zu nehmen, dass, wenn sie mit den Wurzeln wieder in feuchte Erde kommen, sie wieder fortvegetiren.

II.

Das mit schwefeliger Säure gesäuerte Wasser als Mittel zur Erleichterung der mikroskopischen Untersuchung von Pflanzentheilen,

vom

Prof. Dr. Hünefeld, in Greifswald.

Bei den Versuchen über das Verhalten der schwefeligen Säure zu verschiedenen Pflanzenfarben kam ich auf den Gedanken, dass man dieselbe wohl zu dem bezeichneten Zweck benutzen könnte. Es waren zuerst die Blumen von Viola odorata und tricolor, mit denen ich experimentirte. Das Veilchenblau wird durch die verflüssigte schwefelige Säure fast sofort in ein schwaches Roth verwandelt, und dieses schwache Roth verschwindet, wenn das Mittel unter dem Einflusse der Säure wirkt; sind aber die Petalen dann nicht unter der Flüssigkeit, so werden sie schön roth. Lässt man trockene schwefelige Säure auf die genannten (frischen) Blumen wirken, so werden sie gleichfalls gebleicht, und zwar so, dass kaum eine röthli-

che Nüance des Weiss restirt. Die von der schwefeligen Säure so eben gebleichten Petalen werden an der Sonne oder auch in gelinder Wärme ohne Sonne schön roth, etwa dunkelrosenroth. Trocknet man die nur verletzten Petalen in geringer Wärme, am besten über conc. Schwefelsäure oder Chlorcalcium, entfärbt sie dann in einem Strom von schwefeliger Säure, und erhitzt sie bis 100° C., so kommt das Blau wieder zum Vorschein. Diese Wirkung der schwefeligen Säure scheint wohl sonder Zweifel in einer chemischen Verbindung derselben mit dem Pigment zu beruhen, wobei dieses keine bemerkbare Veränderung erleidet. So hat man das Bleichen der schwefeligen Säure auch immer erklärt; ich will nur bemerken, dass das Bleichen bis zum Weiss in der Bildung eines sauren schwefeligsauren Pigments, die Veränderung der Röthung in der einer mehr neutralen Verbindung zu beruhen scheine. So wirken auch die übrigen Säuren, aber es tritt sehr bald eine weitere Mischungsveränderung ein, so dass die natürliche Farbe nicht wieder zum Vorschein kommen kann. Werden die in dem Strom von schwefeliger Säure gebleichten Petalen in eine sehr schwache Auflösung von doppeltkohlensaurem Natron oder in eine solche von Morphium gebracht, so erhalten sie die natürliche Farbe wieder, späterhin aber tritt eine Veränderung der organischen Substanz ein, vermittelt durch die Flüssigkeit. So können auch die Petalen, welche man längere Zeit in flüssiger schwefeliger Säure hat liegen lassen, schon weil die organische Combination durch Extraction leidet, nicht mehr vollständig durch die angezeigten Mittel auf eine natürliche Farbe reducirt werden. Wie ich hiernach die schwefelige Säure schon als ein Mittel ansehen möchte, welches einige Versuche über die Pflanzenfarben sehr erleichtern dürfte, insofern sie zu den Säuren gehört, welche die geringste Entmischung bewirken, was bei den übrigen schon sehr bald eintritt, so dass man bei sehr vielen blauen Petalen durch den noch so vorsichtig angewandten Gegensatz die alte Farbe nicht wieder erhalten kann, so scheint mir auch die schwefelige Säure für den angedeuteten Zweck, die Vertheilung des Zellgewebes, des Pigmentes selber, der übrigen Pflanzengefässe mikroskopisch zu studiren, sehr geeignet. Ein hiesiger Freund, Herr Dr. Kreplin, der durch seine Arbeiten über Entozoen allgemein bekannt ist, hat die

Güte gehabt, an durch schwefeligsaures Wasser gebleichten Pflanzentheilen mikroskopische Beobachtungen anzustellen, und derselbe ist nach diesen der Ansicht, dass das gedachte Mittel in vielen Fällen sehr wesentliche Vortheile darbiete. Es liegt zugleich in dieser Anwendung ein Mittel, da es im verdünnten Zustand allmählig einwirkt, und längere Zeit hindurch in dem Geruche keine bemerkbare Störung hervorbringt, theils das Mehr oder Weniger der Zerstörbarkeit der Pflanzenfarben zu studiren, theils auch die Pigmentvertheilung selbst zu beobachten. So erblickt man z. B. auf den Petalen der Viola tricolor ein dendritiches Gebilde, von welchem aus das Pigment sich vertheilt, was man im ungebleichten Zustande nicht gut wahrnehmen kann.

Chlorwasser greift sehr bald die Faser an, und kann zu ähnlichem Zweck nicht gebraucht werden. Eine concentrirte Auflösung von Zucker in liquider schwefeliger Säure dürfte vielleicht für manche Pflanzengebilde ein sehr gutes Conservationsmittel sein, sofern die Aufbewahrung für mikroskop. Untersuchungen bezweckt wird. John Davy hat auch eine luftdicht verschlossene Auflösung von schwefeliger Säure in Wasser zur Aufbewahrung anatomischer Präparate vorgeschlagen;— der genannte Freund hat schon seit einiger Zeit einige Eingeweidewürmer in dieser Auflösung, welche sich bis jetzt noch unverändert zeigen. Bei dieser Gelegenheit habe ich auch einige frühere Angaben über das Verhalten der schwefeligen Säure zum Veilchenblau geprüft. Nach Planche soll dieselbe das durch andere Säuren geröthete Veilchenblau wieder herstellen; diess habe ich durchaus nicht bestätigt gefunden. Nach demselben sollen auch die stärkeren Säuren das farblose schwefeligsaure Veilchenpigment röthen, die schwächeren, wie namentlich Wein-, Citronen- und Essigsäure diese Veränderung nicht bewirken. Hiermit verhält es sich näher also: die stärkeren Säuren röthet allerdings die genannte Flüssigkeit sofort, und das Hellrosaroth zieht sich allmählig in Dunkelrosaroth, erwärmt man die Flüssigkeit so entsteht die Dunkelung des Roths schnell. Ist die schwefelige Säure überschüssig oder reichlich hinzugesetzt, so wirkt sie der Röthung durch stärkere Säuren entgegen, und die Flüssigkeit bleibt farblos; wird sie aber erhitzt so tritt die Röthung ein, ohne dass schwefelige

ure davon gegangen ist. Die genannte schwache Säure
d andere bringen die Röthung hervor, sobald sie ein wenig
t der Flüssigkeit erwärmt wird, mit dem Erkalten derselben
rschwindet das Roth wieder.

Die stärkere und die erwärmte schwächere Säure ziehen
i grösserer Menge den Farbestoff stärker an, als die schwe-
lige Säure, und in grösserer Menge, und kalt ist diese wie-
er mit dem Pigment inniger verbunden als jene.

Die Kohlensäure scheint sich zu diesem und anderem Pflan-
enblau ähnlich zu verhalten, insofern bei grösserem Ueber-
chuss aus der röthlichen Tinctur ein Weiss entsteht, was stär-
ere Säuren wieder röthlich machen, während die übrigen Säu-
en nur ein Roth bewirken, und dann bald das Pigment ganz
erstören.

III.

Ueber das Verhalten der Stearoptene zu salzhaltigem Wasser und den arzneilichen Werth der Primelwurzel,

vom

Prof. Hünefeld in Greifswald.

In dem 1. H. dies. Journ. v. 1836 habe ich von den Be-
andtheilen der Aurikel- und Primelwurzel gesprochen. Wäh-
nd der Arbeiten, welche die Darstellung einer entsprechenden
lenge von Primelcampher zur Elementaranalyse bezweckten,
achte ich folgende Beobachtung. Die Destillation der Primel-
urzeln mit Wasser ist wegen des Gummis und kratzenden
xtractivstoffs, da sie, besonders letzterer, ein *ungemein star-
es* Schäumen beim Kochen verursachen, äusserst schwierig.
ei einem Versuch, ob die Destillation durch Salzzusatz er-
ichtert werden könnte, was aber nicht geschah, erhielt ich,
a, trotz der sehr gemässigten Feuerung, von dem Decoct
was übergestossen war, eine Flüssigkeit, welche ausser dem
tearopten Salz und extractiven Kratzstoff enthielt; aus dersel-
en lagerte sich nach längerem Stehen das Stearopten sehr
eichlich ab, und so hatte ich in dem Salz ein Mittel erkannt,
us dem destillirten Wasser das Stearopten grösstentheils aus-
uscheiden. Ich versetzte nun auch andere aromat. Wasser:

Aq. foen., menth. pip., Cinnam. u. a. mit Salz, und fand e
stätigt, dass dieses Mittel einen grossen Theil des aromati
Gemengtheils ausscheidet. Es ist mir nicht bekannt, dass
ses Mittel, die ätherischen Oele zu isoliren, in angeführte
benutzt worden wäre. Es möchte therapeutisch wichtig
auf dieses Verhalten der aromatischen Wässer Rücksic
nehmen; ich glaube, dass verdünntere Zustände derselben
sie bisher benutzt wurden, im Allgemeinen besser beko
möchten; wo sie nämlich nur als gelinde und gleichmässig
kende Reizmittel gebraucht werden sollen, denn, dass die
centrirten in den salzigen Verdauungssäften eine der o
ähnliche Entmengung erleiden dürften, ist höchst wahrsc
ich. In einem medic. Journ. *) habe ich die Primelwurzel
gen ihres kratzenden Extractivstoffs, und weil sie eine so
lige Drogue darstellt, als Stellvertreter der Senagawurzel,
doch zur Abwechselung mit derselben, empfohlen, und
glaube bestimmt, dass bei der verhältnissmässigen Selte
der kratzenden Extractivstoffe, bei ihrer specifischen Ric
auf die Schleimhäute und Drüsenapparate, die Primelwurze
unter den Arzeneien obsolet gewordene Primula veris w
zu Ehren bringen kann.

IV.

Ueber die Fixirung der heilkräftigen Stoffe in den ganischen, insbesondere pflanzlichen Roharzneien, Bemerkungen über die ersten Momente der Entmisc organischer Substanzen,

vom

Prof. Hünefeld in Greifswald.

In dem Journal für tech. und ökon. Chemie B. X,
Pharm. Centralblatt B. II, befindet sich eine frühere Arbei
mir unter der Benennung: Anweisung durch eine neue
thode die Gewächse naturgetreu, mit Beibehaltung ihrer
lungen, Ausdehnungen und Farben auf eine leichte Wei
trocknen und aufzubewahren, auch ist sie als besonderer

*) Der Aufsatz ist Ende October d. J. an das Archiv für
Erfahrungen von Horn, Nasse und Wagner abgegeben w

Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

1) *Ueber die Natur und den Ursprung der essbaren Nester der Salangana-Schwalbe,*

von

J. J. Virey.

(Im Auszuge aus Journal de Pharmacie No. VIII. Août. 1836.)

Jedermann weiss, zu welchen hohen Preisen die Chinesen und Japanesen diese Schwalbennester von den so berühmten Küsten von Cochinchina, Java und anderen Inseln des indischen Archipels beziehen; die kleinsten Nester, die kaum eine halbe Unze wiegen, werden daselbst mit einem Piaster (5 bis 6 Fr.) bezahlt, und es wird damit nach den Angaben der neuesten Reisenden *) ein vortheilhafter Handel getrieben, der Millionen in Umlauf setzt. Ohne Zweifel tragen die picanten Saucen, womit man sie zubereitet, viel zu ihren gerühmten Eigenschaften bei. Vor nicht langer Zeit waren einige mit nach Europa gekommen, von denen ich mehrere erhielt, und sie näher untersuchte. Indessen bleibt ihre Natur oder die Substanz, woraus sie gebildet sind, immer noch in Dunkel gehüllt, das aufzuklären, nicht ohne Interesse sein würde.

Zu diesem Behufe sah ich mich genöthigt, alle die von Reisenden und Naturforschern über diese essbaren Nester aufgestellten Meinungen zu vergleichen, und die verschiedenen Arbeiten der Chemiker darüber zu sammeln. Die jetzt herrschende Meinung ist, dass diese Nester von einer oder mehreren Arten Schwalben, bei den Ornithologen unter dem Namen Hirundo esculenta bekannt, herrühren, und dass sie diese zu

*) Batavia versendet deren allein jährlich vier Millionen.

zumal es wohl gewiss ist, dass ein absolut trocken erha
Vegetabil unverändert bleibt.

2) Je wichtiger es wird, wenn wir einer nicht k
Reihe von ärztlichen Beobachtungen trauen dürfen, in *ma*
Beziehungen die Anwendung des vorzüglich heilkräftige
standtheils eines Vegetabils in der *natürlichen* Combinati
des isolirten vorzuziehen, also z. B. Ipecacuanha statt E
China statt Chinin zu geben, desto wünschenswerther muss e
sein, das Vegetabil in seiner Heilkraft möglichst perman
erhalten, und als möglichst gleichkräftige Drogue zu verb

Sollte diess auch in der angedeuteten Art für *alle*
tabilische Droguen (die animalischen kommen nur sehr e
in Betracht) weder praktisch ausführbar, noch wesentlic
thig sein, so ist es doch diess für *solche* Vegetabilien, v
als sehr zuverlässige, sehr wirksame und sehr gleichm
Arzneien gelten sollen, namentlich die narkotischen Gew

Wenn der actuell-organische Zustand des Vegetabil
hört, so tritt, wenn die gewöhnlichen äussern Lebensbedi
gen noch Zugang haben, zunächst die Veränderung ein,
die mehr oder weniger durch die Zellengebilde und den
renzirenden Lebensact selbst aus einander gehaltenen Be
theile zusammenfliessen (theils weil das Zellengebilde e
weicht wird, theils auch weil es selbst zusammenfällt, u
die flüssigen Stoffe permeabel ist), und sich in anderen
hältnissen zusammensetzen; ferner, was besonders in B
kommt, dass die oxydirbaren Extractivstoffe Sauerstoff a
ren, sich dadurch theils von den übrigen Stoffen sondern,
mit einigen derselben stärker verbinden. Diese Extract
sind es vorzüglich, wodurch sich die Pflanzensubstan
feuchten Räumen oft so schnell, einige fast augenblickli
ändern, sobald nur die organische Hülle verletzt und
Luft Eingang verschafft wird. Der sachkundige Leser
wie schnell die verletzte feuchte Pflanze missfarbig wir
sogar nicht für das Herbarium taugt, und kennt Beispie
nug von der schnellen Veränderung der Vegetation und
vegetabilischer Stoffe in der gewöhnlichen Luft, vergl. da
tere in m. Aufs. über die Chem. und Pflanzenfarben-Me
phose und in d. a. med. Journ.

Ich wünschte wohl, eine geeignete Muse dazu zu

Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

1) *Ueber die Natur und den Ursprung der essbaren Nester der Salangana-Schwalbe,*

von

J. J. Virey.

(Im Auszuge aus Journal de Pharmacie No. VIII. Août. 1836.)

Jedermann weiss, zu welchen hohen Preisen die Chinesen und Japanesen diese Schwalbennester von den so berühmten Küsten von Cochinchina, Java und anderen Inseln des indischen Archipels beziehen; die kleinsten Nester, die kaum eine halbe Unze wiegen, werden daselbst mit einem Piaster (5 bis 6 Fr.) bezahlt, und es wird damit nach den Angaben der neuesten Reisenden *) ein vortheilhafter Handel getrieben, der Millionen in Umlauf setzt. Ohne Zweifel tragen die picanten Saucen, womit man sie zubereitet, viel zu ihren gerühmten Eigenschaften bei. Vor nicht langer Zeit waren einige mit nach Europa gekommen, von denen ich mehrere erhielt, und sie näher untersuchte. Indessen bleibt ihre Natur oder die Substanz, woraus sie gebildet sind, immer noch in Dunkel gehüllt, das aufzuklären, nicht ohne Interesse sein würde.

Zu diesem Behufe sah ich mich genöthigt, alle die von Reisenden und Naturforschern über diese essbaren Nester aufgestellten Meinungen zu vergleichen, und die verschiedenen Arbeiten der Chemiker darüber zu sammeln. Die jetzt herrschende Meinung ist, dass diese Nester von einer oder mehreren Arten Schwalben, bei den Ornithologen unter dem Namen Hirundo esculenta bekannt, herrühren, und dass sie diese zu

*) Batavia versendet deren allein jährlich vier Millionen.

Wie das vollkommene Austrocknen praktisch wohl ausführbar sei, habe ich in dem angeführten med. Journ. näher angegeben. Als austrocknendes Mittel wird immer der salzsaure Kalk das beste sein, ein trocknes, mit Papier ausgeklebtes, bis 30 — 40° heizbares Bodenzimmer, in welchem sich Stellagen mit ziemlich zahlreichen, mit Leinen ausgespannten Rahmen befinden, ist das andere Haupterforderniss. Geschieht diese Präparation vorzüglich kräftiger Heilpflanzen in einigen Centralapotheken, und an den Stellen der reichlichsten Production dieser Vegetabilien, so kann die Unternehmung wohl lohnend sein. In einer dritten Beziehung wird die beschleunigte Pflanzentrocknung, namentlich der der narkotischen Gewächse, wichtig dadurch, dass solche Droguen zu jeder Zeit Infuse, Tincturen u. s. w. von gleichmässiger und frischer Heilkraft bereiten lassen.

Da dieser Gegenstand nur med.-pharmaceutisches Interesse hat, so verweise ich auf das angeführte medic. Journal.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

---

1) *Ueber die Natur und den Ursprung der essbaren Nester der Salangana-Schwalbe,*

von

J. J. Virey.

(Im Auszuge aus Journal de Pharmacie No. VIII. Août. 1836.)

Jedermann weiss, zu welchen hohen Preisen die Chinesen und Japanesen diese Schwalbennester von den so berühmten Küsten von Cochinchina, Java und anderen Inseln des indischen Archipels beziehen; die kleinsten Nester, die kaum eine halbe Unze wiegen, werden daselbst mit einem Piaster (5 bis 6 Fr.) bezahlt, und es wird damit nach den Angaben der neuesten Reisenden *) ein vortheilhafter Handel getrieben, der Millionen in Umlauf setzt. Ohne Zweifel tragen die picanten Saucen, womit man sie zubereitet, viel zu ihren gerühmten Eigenschaften bei. Vor nicht langer Zeit waren einige mit nach Europa gekommen, von denen ich mehrere erhielt, und sie näher untersuchte. Indessen bleibt ihre Natur oder die Substanz, woraus sie gebildet sind, immer noch in Dunkel gehüllt, das aufzuklären, nicht ohne Interesse sein würde.

Zu diesem Behufe sah ich mich genöthigt, alle die von Reisenden und Naturforschern über diese essbaren Nester aufgestellten Meinungen zu vergleichen, und die verschiedenen Arbeiten der Chemiker darüber zu sammeln. Die jetzt herrschende Meinung ist, dass diese Nester von einer oder mehreren Arten Schwalben, bei den Ornithologen unter dem Namen Hirundo esculenta bekannt, herrühren, und dass sie diese zu

*) Batavia versendet deren allein jährlich vier Millionen.

ihrer Brutzeit aus gewissen gelatinösen Fucusarten bilden, welche sie in ihrem Kropfe aufweichen, und dann wieder von sich geben, um das Material zu ihren Nestern zu haben; letztere sind dabei oft mit einigen Federn untermengt, und mit Excrementen beschmuzt.

Der Dr. Meyen und Herr Trelawney haben unlängst bekannt gemacht, dass die Salangane die Seepflanze Sphoerococcus cartilagineus (var. setaceus) verschlucke, welche in grosser Menge auf dem Meere in der Nähe der Philippinen vorkomme. Diese halbverdaute Pflanze giebt sie wieder von sich und vereinigt sie dann zum Baue dieser so delicaten Nester. Man findet selbst an den westlichen und nördlichen Küsten Grossbrittaniens eine ähnliche Fucusart, die Sphoerococcus crispus, welche wie die vorige gegessen werden kann. Letztere Meinung wurde stark von den Herren Lesson und Busseuil unterstützt, und letzterer sendete mir dièse Fucusart aus den benachbarten Gewässern von Manilla zu, wo sie Goulamante genannt wird; sie ist fasrig, von blassgelber Farbe und giebt mit siedendem Wasser eine Art Gelé. Diese Algen werden weich, indem sie sich zersetzen, und schwimmen mit andern Ueberresten von Seepflanzen untermischt, wie eine Gallerte auf der Oberfläche des Oceans. Es giebt auch noch mehrere andere Fucus coralloïdes, die, wenn sie mit warmem Wasser digerirt werden, gelatinös werden, und die man essen kann. Schon Thunberg stellte in seiner Reise nach Japan die Meinung auf, dass die indische Meerschwalbe die Materialien zu ihrem Neste von mehreren Fucusarten und vorzüglich von Fucus bursa bernehme, deren Schläuche mit einem dicken Schleim angefüllt sind, der seiner Meinung nach wohl fähig wäre, zu der essbaren Substanz dieser Nester einzutrocknen.

Gleichwohl scheint diese Meinung, obschon von dem berühmten Cuvier angenommen, doch aus entscheidenden Gründen nicht zulässig. Erstlich zeigen die Nester der Salangane nach den Analysen von Döbereiner und andern geschickten Chemikern angenscheinlich alle Charaktere thierischer Substanzen und vorzüglich die des Schleims. Bei der Destillation über freiem Feuer erhielt man daraus 0,07 dippelsches thierisches Oel, ferner kohlensaures Ammoniak, das in einer mit empyreumatischem Oel geschwängerten Flüssigkeit aufgelöst war,

nd endlich eine glänzende thierische Kohle. Zweitens ist die elatine der hier genannten Fucusarten eine in Wasser leicht sliche Art von Gallertsäure, während die Substanz jener chwalbennester sich selbst in siedendem Wasser nicht löst, ndern darin nur zu einem blassgelben, durchsichtigen, mehr oder eniger dicken Schleim aufschwillt; und weder Salpetersäure, chwefelsäure, Essigsäure, noch Ammoniak und Kali in der älte, noch Alkohol lösen diese Nester auf. In der Wärme ist Kali diese Substanz, und entbindet daraus, wie es Döereiner bemerkte, Ammoniak, ganz so wie aus thierischen ubstanzen; alle diese Umstände beweisen also, dass sie kein egetabilisches Product sind. Ihre Structur ist mehr oder weiger runzlig, durchsichtig, etwas concav, und zeigt äusserch dünne concentrische Schichten, und im Innern ähnliche Laer, verräth durchaus keine Ueberreste von Fucusarten oder ndern Vegetabilien, sondern zeigt vielmehr, vorzüglich bei en weissen Nestern *), Analogien mit der Hausenblase.

Uebrigens sind die Schwalben von Insecten lebende Thiere, nd ihre Verdauungswerkzeuge ohne Zweifel nicht so contruirt, dass sie vegetabilische Nahrung vertragen können, weigstens spricht die Structur derselben dagegen.

Zur Vervollständigung endlich dieser Angaben dient noch ie neulich vom Dr. O'shaughnessey gemachte Analyse der eissen, fasrigen und nahrhaften Fucusart, die an den Gestaen des indischen und bengalischen Meeres in grosser Menge orkommt, und deren Beschreibung mit der der andern Gelidium bereinstimmt. Dieser Arzt nennt sie Fucus amylaceus, weil er ach dem Pulverisiren mittelst Jod eine bedeutende Menge Stärkmehl darin auffand; wird es längere Zeit in kaltem Wasser macerirt, so bildet sich auch Gummi. Mit siedendem Wasser ehandelt giebt diese Substanz ein starkes farbloses Gelé, das

*) Die weissen Nester, von der reinsten Substanz, kommen weiger häufig vor, und sie scheinen die neuesten zu sein, und nach Marsden (Histoire de Sumatra tom. I, p. 260) von der letzten Brutzeit herzurühren. Die schwarzen, am wenigsten gesuchten, die man selbst zerstört, um die Schwalben zu nöthigen, neue zu bauen, rühren nach Angabe der Eingeborenen von einer andern Salangane her. Man trifft sie selbst in vom Meere ziemlich entfernten Höhlen im Innern der Insel Java an. So fand auch deren Staunton in der Nähe von Sumatra, die durchsichtig, und aus einer schleimigen, salzigen, thierischen Substanz gebildet waren.

weder sauer noch bitter ist, sondern einen faden Geschmack hat, und das man würzen und zuckern kann, um es angenehm schmeckend und leicht verdaulich zu machen. Folgendes ist die von Herrn O'shaughnessey gelieferte Analyse dieser Fucusart:

Pflanzengallerte	54,5
Stärke	15,0
Holzfaser	18,0
Gummi	4,0
Salze (schwefelsaures und salzsaures Natron)	6,5
Schwefelsaurer und phosphorsaurer Kalk	1,0
Spuren von Eisen und einer dem Wachs ähnlichen Subst.	1,0
	100,0.

Es ist also keine Spur von der Anwesenheit einer stickstoffhaltigen oder thierischen Substanz da, und folglich scheint die Annahme, dass die Nester der Salangane aus gelatinösen Fucusarten gebildet wurden, unhaltbar.

Hierzu kommt noch ein anderer Umstand; Spallanzani hatte nämlich die Beobachtung gemacht, dass die schleimigen Drüsen der Schwalben eine schleimige Flüssigkeit lieferten, die zur Umhüllung und Erweichung der Insecten geeignet wäre, dass jedoch diese Flüssigkeit zur Brutzeit in weit grösserer Menge geliefert würde, um die einzelnen Theile des von diesen Vögeln aus Erde oder andern Materialien gebauten Nestes zu verkleben. Die Hirundo apus selbst umhüllt äusserlich ihr Nest mit einem festen und elastischen Firniss, welcher ohne Zweifel nichts anderes als diese klebrige Flüssigkeit ist. Nach Stamford Raffles bringt die javanesische Salangane durch ähnliche Anstrengungen wie die des Erbrechens alle Materialien, womit sie ihr Nest baut, aus ihrem Magen heraus. Everard Home glaubte in dem Kropfe dieser Schwalbe ein besonderes Schleimabsonderungsorgan zu finden, dessen Abführungscanäle in den Oesophagus münden. Herr Leschenault, ein reisender Naturforscher, vermuthete auch, dass die Salangan-Schwalbe blos mit diesem Schleim baue, der fähig ist, sich schnell zu verhärten. Gleichwohl hat Herr Ch. Asm. Rudolphi gezeigt, dass jenes von Home angegebene Organ ebenfalls auch bei den andern Schwalben vorhanden ist, die ihr Nest aus Erde bauen; also kann es nicht dazu bestimmt sein, einen ziemlich dicken und reichlichen Schleim abzusondern, blos um dieses Nest damit zu machen, das viel grösser und breiter als der Vogel selbst ist, und es würde zu unwahrscheinlich

sein, dass sie so ihr Nest ohne irgend eine andere Substanz, die fähig wäre, fest zu werden, ausspeite.

Man kann also wohl diese beiden Meinungen über den Ursprung der essbaren Nester als unhaltbar verwerfen, und der von den ersteren Beobachtern angegebenen Ansicht beipflichten. Ausserdem sind noch andere Gründe zu Gunsten dieser letztern Meinung da, nach welcher diese Meerschwalben den Instinct haben, auf der Oberfläche der Wellen oder Felsen, die sie bestreichen, die gelatinöse Substanz der Zoophyten oder Meermollusken zum Bau dieser Nester zu sammeln. Diess ist in der That die wohl ausgesprochene Ansicht von Kämpfer, Oloff Gorré, Poivre, Osbeck, Rumphius, und endlich aller vorher angeführten Reisenden. Allbekannt ist es, wie viele andere Schwalben auf der Oberfläche des Wassers hinstreichen, nicht um Kräuter, sondern um Insecten oder andere thierische Substanzen zu sammeln. Nun sind die Gewässer des indischen Archipels in der Nähe der philippinischen Inseln und der Sonda bis nach Neu-Guinea hin mit einer wunderbar grossen Menge von Mollusken und Zoophyten bedeckt, welche sich in Streifen von mehreren Lieues erstrecken, und die den Schiffern aus der Ferne weiss erscheinen. Und an solche Stellen kommen nun auch viele Fischer, um diese Thiere zu fischen. In der That herrscht in China und Japan die allgemeine Meinung, dass alle diese so gelatinösen Producte äusserst stärkend und nährend sind. Mehrere enthalten auch Phosphor. So findet sich auch in den Gewässern von Chili eine solche Ascidie (le pyure,) welche für eine der aufregendsten und erquickendsten Speisen gilt.

Wir finden auch, dass noch andere Uferschwalben der philippinischen und malaischen Inseln, die Cypselus delicatulus von Kuhl, oder die Hirundo getatinosa, gleich begierig nach solchen Seeproducten scheinen. Man kennt am Senegal ferner die Ambra-Schwalbe, die einen so starken Geruch nach grauer Ambra ausdunstet, dass eine einzige ein ganzes Zimmer damit anfüllt. Sei es nun, dass sie Theilchen von grauer Ambra, die an diesen Orten nicht selten sind, sammelt, oder, dass sie sich bisweilen von Ambrastückchen nähret, so weisen doch diese Umstände bei diesen mit weit gespaltenem Schnabel versehenen, und nur zur thierischen Nahrung bestimmten Vögeln, auf eine Neigung, oder Geschicklichkeit hin, verschiedene Theile von Seethieren zu ihrem Bedarf zu verwenden.

Man kann also jetzt die heut zu Tage üblichen Meinungen verwerfen, dass die essbaren Nester, mit dem übelgewählten Namen Alcyonnester bezeichnet von Fucusarten, oder von dem blossen Magenschleim der Salangane gebaut wurden, da alles darauf hinweist, dass sie ihren Ursprung der von dieser Schwalbe gesammelten Substanz von Seethierchen aus der Classe der Polypen oder Zoophyten verdanken.

---

2) *Eselsmilch.*

(L'Institut. 4ème année. No. 178.)

In einer der letzten Sitzungen der Akademie las Herr Eugène Péligot eine Abhandlung über die chemische Zusammensetzung der Eselsmilch vor; er sagt darin:

Bis jetzt hatte man nur oberflächliche Beobachtungen über die Natur dieser Substanz gemacht, da sie noch nie der Gegenstand specieller Untersuchungen gewesen war; selbst ihre Zusammensetzung war kaum bekannt, und über die Veränderungen, die sie unter dem Einflusse verschiedener Umstände in ihrer Beschaffenheit erleiden kann, war man durchaus in Ungewissheit, was übrigens weniger zu verwundern ist, da man sich nicht so mit dem Studium solcher Milcharten, die eine weniger specielle und verbreitete Anwendung finden, beschäftigt hat. Der Hauptzweck meiner Arbeit ist daher, diese Lücke auszufüllen; bevor ich jedoch die Resultate derselben mittheile, wird es nöthig sein, die Verfahrungsweisen kennen zu lernen, deren ich mich hierbei bediente.

Es ist bekannt, dass in der Milch die fettige Substanz oder die Butter, der Käsestoff, und der Milch-Zucker es sind, welche durch die merklichen Abweichungen in ihrer Zusammensetzung wirkliches Interesse darbieten. Das Verfahren, das Herr Péligot hierbei befolgte, erlaubte ihm mit ziemlicher Gewissheit die Menge dieser drei Substanzen zu bestimmen. Die Mineralsalze, die sich nur in äusserst geringer Menge darin finden, liess er unberücksichtiget, da sie ausserdem keinen Einfluss auf die hierbei vorkommenden Erscheinungen haben.

Sein Verfahren ist folgendes: Man wiegt zuerst eine gewisse Quantität Milch ab, deren Dichtigkeit man schon vorher bestimmt hat, dampft sie in einem Sandbad gelinde ab, und setzt diess so lange fort, bis die Masse nicht mehr an Gewicht

verliert, wodurch man die in der Milch enthaltene Menge Wasser und fester Substanzen erhält. Der trockne, gewöhnlich farblose Rückstand besteht wesentlich aus Butter, Käsestoff und Milchzucker, um diese drei Substanzen von einander zu trennen, und ihr Gewicht zu bestimmen, behandelt man sie mit einer Mischung von Alkohol und Schwefeläther, welche alle fette Substanz daraus auflöst. Ist die Butter auf diese Weise abgeschieden, so trocknet man den ungelösten aus Käsestoff und Milchzucker bestehenden Rückstand sorgfältig, und der Unterschied zwischen seinem jetzigen und ursprünglichen Gewicht, giebt die Menge Butter, die in der der Analyse unterworfenen Milch enthalten war, der Rückstand von Käsestoff und Milchzucker wird nun mit kaltem Wasser behandelt, wodurch blos der Milchzucker aufgelöst wird; man trocknet und wiegt nun zum dritten Male den so erhaltenen Rückstand, der blos aus Käsestoff besteht, und hat nun zugleich das Gewicht dieser Substanz, so wie das des Milchzuckers.

Die Dichtigkeit der Eselsmilch schwankt zwischen 1030 und 1035; das heisst, sie hat, wenn man die Dichtigkeit des Wassers zu 1000 annimmt, beinahe dieselbe, wie die Kuhmilch. Diess Resultat, das auf den ersten Anblick ungewöhnlich erscheint, erklärt sich in Folge der grossen Menge Butter, welche diese letztere Milch im Vergleich mit der ersteren enthält, und die bedeutend dazu beiträgt, ihre Dichtigkeit zu vermindern.

In Hinsicht ihrer Zusammensetzung unterscheidet sich die Eselsmilch durch die beträchtliche Menge Milchzucker, die sie enthält, bedeutend von den andern Milcharten. Nach einem, aus sechzehn Analysen gezogenen Mittel, enthielten 100 Theile:

Butter . .	1,29
Milchzucker .	6,29
Käsestoff .	1,95
Feste Substanzen	9,53
Wasser .	90,47
	100,00.

Man sieht hieraus, dass unter allen gebräuchlichen Milchsorten die Eselsmilch diejenige ist, welche die wenigsten festen Bestandtheile enthält. Denn nach den Untersuchungen von Van Stiprian Luiscius, Bondt und Nieggenhofen enthält die Kuhmilch 15,23, die Ziegenmilch 18,06, und die Frauenmilch 12,10 feste Bestandtheile.

Die Zusammensetzung der Eselsmilch ist sehr abänderlich, und diese Abweichungen rühren von einer Menge Umstände her, unter denen man vorzüglich den Einfluss des Futters bemerken muss. Um deshalb hierüber genauere Beobachtungen anzustellen, und die Resultate vergleichbar zu machen, wurde dieselbe Eselin mit verschiedenen Futterarten genährt. Nach wenigstens vierzehntägigem gleichmässigem Futter wurde ihre Milch alle Mal der Analyse unterworfen; und zwar wurde diese Milch stets unter gleichen Umständen und zur nämlichen Tagesstunde, 6 Stunden nachdem das Junge getrunken hatte, gesammelt. Folgendes ist das Nähere dieser Versuche:

1) Eine sechsjährige Eselin, welche seit vier und einem halben Monate melkend war, wurde einen Monat lang mit Möhren gefüttert, wovon man die Blätter abgeschnitten hatte. Nach Verlauf dieser Zeit enthielt die Milch in 100 Theilen:

Butter . .	1,25
Milchzucker .	6,02
Käsestoff .	1,62
Feste Substanzen	8,89
Wasser . .	91,11
	100,00.

Diese Milch hatte eine auffallende Eigenthümlichkeit, denn bis zur Trockne eingedampft, nahm sie eine orange Färbung an, und stiess sehr deutlich den Geruch nach Möhren aus. Dieser Umstand bestätigt noch mehr die schon bekannten Beispiele, dass eine grosse Menge von färbenden, oder eigenthümliche Gerüche besitzenden Substanzen mit in die Milch übergehen.

2) Dieselbe Eselin wurde mit rothen Runkelrüben gefüttert; nach Verlauf von vierzehn Tagen wurde ihre Milch analysirt, und sie enthielt:

Butter . .	1,39
Milchzucker .	6,51
Käsestoff .	2,33
Feste Substanzen	10,23
Wasser . .	89,77
	100,00.

Diess ist das Futter, welches die Milch am reichsten an festen Substanzen machte.

3) Dieselbe Eselin wurde einen Monat lang mit 7 Kilogr. kleingemachtem Heu, und 3 Kilogr. an der Sonne getrocknetem Luzerneklee gefüttert, und sie lieferte nach dieser Zeit eine Milch, die enthielt:

Butter . .	1,40
Milchzucker .	6,42
Käsestoff .	1,55
Feste Substanzen	9,37
Wasser . .	90,63
	100,00.

4) Dieselbe Eselin wurde vierzehn Tage lang mit Erdäpfeln gefüttert, und sie lieferte eine Milch, die zusammengesetzt war aus:

Butter . .	1,39
Milchzucker .	6,70
Käsestoff .	1,20
Feste Substanzen	9,29
Wasser . .	90,71
	100,00.

Nimmt man diese Analysen als genau an, so würde man zu dem Schlusse gelangen, dass die Runkelrübe diejenige Substanz ist, die sich am meisten dazu eignet, die Milch reich an festen Substanzen zu machen; hierauf kommt die Mischung von Luzerneklee und Heu; dann die Kartoffeln, und endlich die Möhren.

Zur Vervollständigung dieser Reihe von Versuchen, wurde übrigens nicht verabsäumt, das Gewicht der bei diesen verschiedenen eben erwähnten Fütterungen erhaltenen Milch zu bestimmen, und es wurde diess um so grösser gefunden, je beträchtlicher die in der Milch enthaltene Menge von festen Substanzen war.

Eine andere Ursache der Abweichungen, die die Zusammensetzung der Milch darbietet, wurde dem längern oder kürzern Verweilen der Substanz in den Eutern zugeschrieben. Um aber den Grad dieser Abweichungen, die die Eselsmilch je nach ihrem längeren oder kürzeren Verweilen erleidet, kennen zu lernen, verschaffte sich Hr. Péligot Milch von derselben Eselin, und zwar welche, die 1 ½ Stunden nach dem Trinken des Jungen, dann welche, die 6 Stunden nachher, und endlich welche, die 24 Stunden nachher gewonnen war; diese Milch wurde der Analyse unterworfen, und folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

	Nach 1 ½ St.	Nach 6 St.	Nach 24 St.
Butter . .	1,55	1,40	1,23
Milchzucker .	6,65	6,40	6,33
Käsestoff .	3,46	1,55	1,01
Feste Substanzen	11,66	9,37	8,57
Wasser . .	88,34	90,63	91,43
	100,00.	100,00.	100,00.

Aus diesen Analysen muss man den Schluss ziehen, dass die Milch, statt, wie man es allgemein annimmt, sich durch einen längeren Aufenthalt in den Eutern zu verbessern, sie sich im Gegentheil sehr merklich verschlechtert.

Die Milch kann ferner nicht blos in ihrer Zusammensezzung, je nach ihrem längeren oder kürzeren Verweilen im Euter, abweichen, sondern sie kann auch noch sehr merkliche Unterschiede bei der Analyse darbieten, je nach der Art und Weise, wie sie bei ein und derselben Melkung gewonnen wird. Denn theilte Hr. Péligot die ohne Unterbrechung bei derselben Melkung nach einem Aufenthalte von 9 Stunden gesammelte Milch in drei Theile, so fand er sie folgendermaassen zusammengesetzt.

	Zuerst gewonnen.	Zu zweit gewonnen.	Zuletzt gewon.
Butter . .	0,96	1,02	1,52
Milchzucker .	6,50	6,48	6,45
Käsestoff .	1,76	1,95	2,97
Feste Substanzen	9,22	10,45	10,94
Wasser . .	90,78	89,55	89,06
	100,00.	100,00.	100,00.

Hiernach ist also bei ein und derselben Melkung die zuletzt gewonnene Milch die reichhaltigste.

Hr. Péligot theilte ferner einige Versuche mit, die er zu dem Zweck angestellt hatte, zu sehen, ob gewisse mineralische Bestandtheile, die man unter das Futter des Thieres bringt, mit in die Milch übergehen, und sich darin wiederfinden können.

Es wurden zu diesem Behufe einer Eselin während einer Zeit von 10 Tagen 30 Gr. Jodkalium beigebracht; nach Verlauf dieser Zeit wurde ihre Milch genommen, zur Trockne abgedampft, und der Rückstand in einem Platintiegel eingeäschert. Der im Wasser lösliche Theil gab, durch Schwefelsäure sauer gemacht, mit einer Stärke und Chlorauflösung, eine sehr merkliche blaue Färbung; es enthielt diese Milch also Jodkalium. Vielleicht findet dieser Umstand eine vortheilhafte Anwendung in der Medicin.

Die Versuche, die angestellt wurden, Quecksilber mit in die Milch einer Eselin und einer Ziege übergehen zu lassen, waren fruchtlos; — so liess man einer Eselin täglich 5 Gran, und einer Ziege 12 Gran Aetzsublimat eingeben; — allein ungeachtet der grössten Sorgfalt, und der verschiedenen Wege, die man bei dieser Untersuchung einschlug, war es unmöglich, die Gegenwart dieses Metalls darzuthun. Dass Kochsalz und doppelt kohlensaures Natron mit in die Milch übergehen, konnte ganz genau beobachtet werden.

Organische Chemie.

I.

Ueber die sogenannte künstliche Aepfelsäure (Guérin's *acide oxalhydrique*),

von

Otto Linné Erdmann.

Die bei Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker, Gummi, Stärkmehl und mehrere andere Pflanzenstoffe, neben der Kleesäure sich bildende, nicht krystallisirbare Säure ist bereits der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen. Scheele, dem wir die Entdeckung derselben verdanken, hielt sie für Aepfelsäure. Spätere Versuche erwiesen indessen, dass sie in mehreren Puncten sich von der reinen Aepfelsäure, welche man später kennen lernte, unterscheide. Der erste, welcher auf ihre Eigenthümlichkeit hinwies, war A. Vogel *), doch liess er unausgemacht, ob das abweichende Verhalten derselben von der wirklichen Aepfelsäure nicht vielleicht von einer Beimischung fremder Bestandtheile abhänge. Einige Jahre darauf erklärte Döbereiner **) die künstliche Aepfelsäure mit Bestimmtheit für eine eigenthümliche Säure, und gab ihr den Namen *Zuckersäure*. Auch Berzelius ***) sprach sich dahin aus, dass diese Säure keine Aepfelsäure sei. Eine ausführlichere Untersuchung derselben wurde später von Trommsdorff †) angestellt. Das Resultat von Trommsdorff's Ar-

*) Gilb. Ann. LXI, 233 (1818).

**) Zur pneumatischen Chemie Th. II, 34.

***) Lehrb. der Chemie (1825) I. Bd, II, Abthl. 574. und dritte Aufl. Bd. II, 152.

†) T. N. Journ. XX, S. 1. daraus Fechner's Repertor. d. neuen Entd. in der organischen Chemie Bd. II, 112.

heit war die Bestätigung der Verschiedenheit der künstlichen Aepfelsäure von der natürlichen. Indessen dürfte auch Trommsdorff keine ganz reine Säure zu seinen Versuchen verwendet haben. Da es ihm nicht gelang, sie ganz farblos zu erhalten, schlug er dafür den Namen *farbige Zuckersäure* vor. Die Zusammensetzung der Säure versuchte er nicht zu bestimmen. Endlich hat Guérin-Varry*) eine Arbeit über die Zusammensetzung und Eigenschaften der künstlichen Aepfelsäure bekannt gemacht. Er findet die Zusammensetzung derselben zu 4 At. Kohlenstoff, 6 Wasserstoff und 6 Sauerstoff, und da diess 2 Atomen Oxalsäure und 6 Atomen Wasserstoff entspricht, so nennt er die Säure *acide oxalhydrique*. Guérin's Arbeit schien bestimmt zu sein, den Gegenstand völlig ins Klare zu bringen. Leider aber ist dieselbe keineswegs mit der nöthigen Umsicht ausgeführt und Guérin hat sogar übersehen, dass die Bereitung seiner Säure im Wiederspruche mit den ihr zugeschriebenen Eigenschaften steht. Während nämlich die Darstellung der acide oxalhydrique sich auf die Leichtlöslichkeit ihres Kalksalzes in Wasser gründet, so wird dieses Kalksalz selbst später als sehr schwerlöslich beschrieben.

Unter solchen Umständen konnte eine neue Untersuchung des Gegenstandes in keinem Falle überflüssig erscheinen, und wirklich hat mich dieselbe zu einigen unerwarteten neuen Thatsachen geführt, die ich im Folgenden der Prüfung unterwerfe.

Der ziemlich verwickelte Gang, welchen meine Untersuchung nahm, gestattet nicht, die Resultate in der Ordnung aufzuführen, in welcher sie erhalten wurden. Ich war noch längere Zeit nach dem Beginne meiner Arbeit sehr geneigt, einer Bemerkung von Donavan beizupflichten, nach welcher man, je nach dem verschiedenen Grade der Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker und Gummi, verschiedene Producte erhalten soll, denn es war mir unmöglich, bei wiederholter Bereitung der Zuckersäure, selbst aus den gleichen Materialien, ein immer gleiches Product zu erhalten. Endlich jedoch überzeugte ich mich, dass die auf bestimmte Weise erzeugte Säure zwar immer dieselbe sei, dass sie aber, während der langen Zeit, die zu ihrer Reinigung erforderlich ist, so wie später im Verlaufe

*) Ann. d. chim. et de phys. LII, 318.

der Versuche selbst, eine freiwillige Umwandlung in eine andere mit ihr isomerische Säure erleide, deren Reactionen von denen der ursprünglichen verschieden sind.

Ich musste diesen Umstand, dessen Ermittelung nicht ohne Schwierigkeit war, und dessen Vernachlässigung auf Guérin's Arbeit einen sehr nachtheiligen Einfluss geäussert hat, vorausschicken, um die von mir angewandte Bereitungsweise der Säure verständlich zu machen.

Ich bediente mich zur Bereitung der Säure theils eben vorhandener Rückstände von der Bereitung der Kleesäure aus Zucker, theils digerirte ich Zucker oder Gummi in der aus älteren Vorschriften bekannten Weise mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure, die etwa mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt war, bis zum Aufhören der stürmischen Gasentwikkelung. Die saure Flüssigkeit wurde, nach Verdünnung mit Wasser, durch Ammoniak oder kohlensauren Kalk mit Zusatz von etwas Ammoniak neutralisirt, und dann noch Chlorcalcium oder salpetersaurer Kalk im Ueberschusse hinzugefügt, um alle Kleesäure abzuscheiden. Die vom kleesauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit, die etwas überschüssiges Ammoniak enthalten muss, wurde sodann entweder sogleich mit Bleizucker gefällt, oder nach Scheele's Vorschrift mit Alkohol vermischt, der hierdurch gefällte zuckersaure Kalk in Wasser gelöst und diese Lösung erst mit Bleizucker gefällt. Jedenfalls muss man suchen ein möglichst basisches Bleisalz zu erhalten. Das Scheele'sche Verfahren, obwohl kostspieliger, ist vorzuziehen und giebt, besonders wenn es auf Gummi angewandt wird, eine leichter zu reinigende Säure als das andere. Digerirt man den durch Alkohol gefällten zuckersauren Kalk, statt ihn unmittelbar in Wasser zu lösen, mit kohlensaurem Ammoniak, so wird die weitere Reinigung der Säure noch mehr erleichtert, man erhält dann einen körnigen Niederschlag von kohlensaurem Kalk, der durch organische Substanz braun gefärbt ist, und eine wenig gefärbte Auflösung von zuckersaurem Ammoniak, die mit Bleizucker ein fast weisses Bleisalz giebt.

Das auf die eine oder die andere Art erhaltene Bleisalz wird sorgfältig ausgewaschen, was recht gut geht, wenn der Niederschlag basisches Salz enthält, während man ein Bleisalz, das aus saurer Flüssigkeit gefällt war, nicht auswaschen kann,

ohne einen grossen Theil des Gefällten allmählig aufzulösen. Der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser zerrührt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die auf diese Weise erhaltene saure Flüssigkeit, die man einige Zeit mit dem Niederschlage digerirt, um das überschüssige Schwefelwasserstoffgas zu vertreiben, ist nach dem Grade ihrer Concentration mehr oder weniger gelb gefärbt, und nimmt beim Abdampfen, noch mehr aber beim Sättigen mit Ammoniak, eine braune Farbe an. Wird die durch Ammoniak gebräunte Auflösung dann weiter abgedampft, so setzt sie eine braune, dem Apothem der Extracte ähnliche Substanz in Häutchen und als Flocken ab, die ich nicht weiter untersucht habe. Es ist nicht möglich, den färbenden Stoff durch Digestion mit thierischer Kohle zu entfernen; die völlige Reinigung der Säure vermochte ich nur durch die entfärbende Wirkung des frischgefällten Schwefelbleies, auf welche Liebig schon aufmerksam gemacht hat, zu bewirken. Zu dem Ende hat man die erhaltene Säure mit Ammoniak etwas zu übersättigen, aufs Neue mit Bleizuckerlösung zu versetzen, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen, und diese Operationen so oft zu wiederholen, bis die erhaltene Lösung der Säure nicht nur vollkommen farblos erscheint, sondern auch beim Erwärmen und Sättigen mit Ammoniak sich durchaus nicht mehr bräunt, und beim vorsichtigen Abdampfen, am besten über Schwefelsäure im luftleeren Raume, zum farblosen Syrup und zuletzt zu einer gummiartigen, höchstens gelblich gefärbten, spröden Masse eintrocknet. Bei Anwendung von 2 Pfd. Zucker war hierzu eine sechsmalige Wiederholung der Fällung mit Bleizucker und Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erforderlich.

Hat man nun endlich die Abscheidung des färbenden Stoffes bewirkt, so findet man, dass die Säure, wenn sie mit Ammoniak und Chlorcalcium versetzt wird, einen weissen Niederschlag giebt, der in Wasser sehr schwer löslich ist. Die Menge dieses Niederschlages fällt immer um so grösser aus, je längere Zeit über den wiederholten Operationen, welche die Reinigung erforderte, verstrichen ist. Es ist deshalb nöthig, die Lösung der Säure nochmals mit Ammoniak genau zu sättigen, dann mit Chlorcalcium, oder besser mit salpetersaurem Kalk zu fällen, die vom Niederschlage des unlöslichen Kalk-

alzes abfiltrirte Flüssigkeit abermals mit Bleizucker zu fällen, en Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen, und ie erhaltene Säure abzudampfen.

Wird diese Operation möglichst schnell beendigt, so erhält ıan eine Säure, die ein in Wasser sehr leicht lösliches Kalkılz liefert, und deshalb mit Chlorcalcium und Ammoniak in erdünnter Lösung keinen Niederschlag giebt. Sollte sie noch puren von Kalk enthalten, so befreit man sie davon durch ıuflösen in Alkohol.

Nachdem ich mich durch einige Versuche darüber in Geissheit gesetzt hatte, dass die auf die beschriebene Weise rhaltene Säure keine Aepfelsäure sein könne, schritt ich ur Analyse derselben, um vielleicht hierdurch eine Controlle ir ihre Reinheit, durch die Zusammenstimmung ihrer Zusamıensetzung mit einer einfachen Formel, zu erhalten. Ich beiente mich dazu zweier Bleisalze, die, wie sich später ereben wird, Gemenge verschiedener Sättigungsstufen waren, on denen indessen wenigstens das eine nur wenig von der usammensetzung eines neutralen Salzes abwich.

a) 0,845 Gr. des einen dieser Salze durch Eintröpfeln von ılpetersaurem Bleioxyd in zuckersaures Ammoniak erhalten, ıd in warmem Sande über Schwefelsäure im luftleeren Raume etrocknet, gaben beim Verbrennen in einem Porcellanschälchen nen Rückstand, der 0,509 Gr. wog und beim Behandeln mit Esgsäure 0,246 Gr. Blei hinterliess, entsprechend 0,019 Saueroff. Das Salz enthielt demnach 62,485 p. C. Bleioxyd.

b) 0,362 Gr. des zweiten auf ähnliche Weise, jedoch bei iedehitze bereitet und dann im Liebig'schen Apparate in sieender Kochsalzauflösung getrocknet, gaben 0,225 Gr. Rückand mit 0,045 Blei, enthielten also 63,121 p. C. Bleioxyd.

1) 0,960 Gr. des Salzes a) = 0,360 Gr. Säure gaben ıch der Methode des Herrn Prof. Liebig mit Kupferoxyd erbrannt *):

*) Statt aller ausführlichen Beschreibung der Analysen bemerke h, dass ich mich der Methode des Herrn Prof. Liebig genau in r Art bediente, wie sie von diesem ausgezeichneten Naturforscher lbst angewandt wird, ohne die von Einigen angebrachten Modifiıtionen. Alle Niederschläge wurden entweder im Liebig'schen rockenapparate, in siedender Kochsalzauflösung, oder im luftleeren

0,105 Gr. Wasser = 0,00116 H
0,475 Gr. Kohlensäure = 0,1312 C.

2) 1,006 Gr. des Salzes b) = 0,370 Gr. Säure gaben:
0,112 Gr. Wasser = 0,0124 H
0,498 - Kohlensäure = 0,1356 C,

in 100 Theilen also:

	Nach Versuch 1.	Nach Versuch 2.
C	36,343	36,648
H	3,213	3,351
O	60,444	60,001
	100,000	100,000.

Diess entspricht, wie man sieht, fast genau der Formel $C_4 H_4 O_5$, wonach die Säure in 100 Theilen enthalten muss:

C	36,8
H	3,0
O	60,1

und da diess die Zusammensetzung der Weinsäure ist, muss die Zuckersäure mit dieser isomerisch sein.

Indessen wird die Zahl der schon bekannten, nach der Formel der Weinsäure zusammengesetzten Verbindungen durch die Zuckersäure nicht vermehrt. Wird nämlich eine Lösung der Zuckersäure in Wasser einige Zeit sich selbst überlassen, so geht sie allmählig, ohne dass irgend eine andere Nebenwirkung bemerkbar ist, in wirkliche Weinsäure über. Noch schneller geschieht diess, wenn die Lösung mit einer Basis versetzt wird. Fügt man z. B. Kali zur Auflösung der Zuckersäure, so jedoch, dass letztere im Ueberschusse bleibt, so setzt die anfangs klare Flüssigkeit im Verlauf einiger Tage Weinsteinkrystalle ab, bis zuletzt alles zu einer krystallinischen Masse von Weinstein erstarrt. Schon bei Gelegenheit der Bereitung der Zuckersäure habe ich auf diesen Umstand hingedeutet. Sucht man die Säure nach Guérin's Methode zu bereiten, indem man die schon einigermaassen gereinigte Säure mit Ammoniak sättigt, und bedient sich dann des anschiessenden Ammoniaksalzes, so erhält man nichts als gewöhnliche Weinsäure, denn das von Guérin beschriebene Ammoniakbihydroxalat, das ich in ziemlicher Menge erhielt, ist nichts als gewöhnliches doppeltweinsaures Ammoniak.

Raume über Schwefelsäure in einem Bade von warmem Sande getrocknet.

Bekanntlich erhält man beim vorsichtigen Schmelzen der rystallisirten Weinsäure eine gummiähnliche Säure von anern Eigenschaften als die Weinsäure, auf welche Braccoot *) neuerdings die Aufmerksamkeit gelenkt hat. Braccoot hält diese veränderte Weinsäure, ohne diess jedoch durch inen analytischen Versuch zu beweisen, für eine isomerische Iodification der Weinsäure. Unter denselben Umständen wie ie Zuckersäure wandelt sich die geschmolzene Weinsäure in ewöhnliche Weinsäure um, und so lag die Vermuthung sehr ahe, dass beide wohl identisch sein könnten. Es galt, die Richgkeit dieser Vermuthung zu prüfen. Ich unternahm deshalb zuvörerst die Analyse der geschmolzenen Weinsäure, um zu erhren, ob dieselbe auch wirklich mit der Weinsäure isomeisch sei, oder nicht vielmehr durch Aufnahme von Wasserestandtheilen, wie es Berzelius nicht für unwahrscheinlich ält, sich in Weinsäure umwandele.

Zur Analyse bediente ich mich, wie bei der Zuckeräure, des Bleisalzes, und erhielt folgende Resultate:

1) 1,165 Gr. eines Bleisalzes das 35,522 p. C. Säure entielt **) = 0,414 Gr. Säure gaben:

Kohlensäure 0,548 = 0,1514 C
Wasser 0,110 = 0,0122 H.

2) 1,430 Gr. eines andern Bleisalzes das 39,875 p. C. = 0,570 Säure ***) enthielt gaben:

Kohlensäure 0,745 = 0,2068 C
Wasser 0,170 = 0,0188 H.

100 Th. der Säure enthalten demnach:

	Nach Versuch 1.	Nach Versuch 2.
C	36,570	36,284
H	2,948	3,298
O	60,482	60,418
	100,000	100,000.

Die Zusammensetzung der geschmolzenen Weinsäure in ih-

*) Ann. de chim. et de phys. XXXXVIII, 299. Pogg. Ann. XVI, 322.

**) 1,228 Gr. gaben verbrannt einen Rückstand von 0,750 Gr., er 0,5420 Blei (entsprechend 0,0418 Sauerstoff) enthielt = 64,478 . C. Bleioxyd.

***) 1,119 Gr. gaben Rückstand 0,636 Gr. mit 0,474 Blei (entprechend 0,6728 Oxygen) = 60,125 p. C. Bleioxyd.

rem Bleisalze ist demnach der der Weinsäure und der Zuckersäure wirklich gleich.

Es zeigen aber zugleich alle Eigenschaften der letzteren, dass sie mit der geschmolzenen Weinsäure vollkommen identisch ist. Die Namen Zuckersäure und Hydroxalsäure müssen demnach wegfallen. Ich schlage für die amorphe Modification der Weinsäure (Zuckersäure und geschmolzene Weinsäure) den Namen *Metaweinsäure* vor, da der Name Paraweinsäure bereits der Traubensäure beigelegt worden ist.

Eine vergleichende Zusammenstellung der Eigenschaften der aus Zucker oder Gummi erhaltenen, mit der durch Schmelzen von krystallisirter Weinsäure bereiteten Metaweinsäure wird die vollkommene Identität beider beweisen.

Schmilzt man krystallisirte Weinsäure bei möglichst niedriger Temperatur, z. B. bei 120°, um die Bildung von Zersetzungsproducten zu verhüten, so geht sie unter schwachem Aufschäumen, wobei etwas Wasser entweicht, in einen wasserklaren Syrup über; der noch ungeschmolzene Theil wird undurchsichtig und milchweiss, bis zuletzt Alles flüssig ist. Die Umsetzung in Metaweinsäure ist vollständig geschehen, wenn ein Tropfen der geschmolzenen Säure auf einen kalten Körper gebracht, zur glasartigen, vollkommen durchsichtigen Masse erstarrt. So lange die herausgenommene Probe beim Erkalten noch trübe und krystallinisch wird, enthält sie noch unveränderte Weinsäure. Ersetzt man das beim Schmelzen entweichende Wasser, so kann man die Säure Stunden lang im Flusse erhalten, ohne dass sie weiter eine wesentliche Veränderung erleidet. Nur schien es mir, als ob die sehr lange und bei höherer Temperatur geschmolzene Säure, wenn sie hernach in Wasser gelöst wird, längere Zeit zu ihrer Rückbildung in Weinsäure brauchte. Die bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzene Weinsäure löst sich ganz leicht in Wasser auf. Hat man aber die Erhitzung sehr lange fortgesetzt, oder bis zur angehenden Zersetzung getrieben, so wird die Säure beim Uebergiessen mit Wasser gelatinös und braucht längere Zeit zu ihrer völligen Auflösung. Wird die geschmolzene Weinsäure der Luft ausgesetzt, so zieht sie Feuchtigkeit an und zerfliesst theilweise zu einem klebrigen Syrup, während das Uebrige trübe und krystallinisch wird, bis zuletzt das Ganze

in krystallinische Weinsäure zurückgeht. Eine ähnliche Veränderung erleidet die concentrirte wässerige Auflösung, wenn sie in einer Glocke über Schwefelsäure dem Verdunsten überlassen wird. Nach einigen Tagen erschienen in der dicklichen Flüssigkeit Krystalle von Weinsäure, bis zuletzt Alles in eine klebrige krystallinische Masse übergegangen war, die nur noch wenig Metaweinsäure zu enthalten schien. Wird die Lösung, welche man im Exsiccator verdunsten lässt, mit etwas Schwefelsäure vermischt, so krystallisirt sie leichter und geht schneller und vollkommener in krystallisirte Weinsäure über *).

Die unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampfte Zuckersäure stellt einen farblosen Syrup dar, der bei fortgesetzter Austrocknung im luftleeren Raume zur gummiartigen, spröden, farblosen oder schwach gelblichen Masse wird, die sich, der Luft ausgesetzt, oder in Wasser aufgelöst, ganz wie die geschmolzene Weinsäure verhält. Nur war zu ihrer Umbildung in Weinsäure stets eine längere Zeit erforderlich, als bei der durch Schmelzen bereiteten Säure, ein Unterschied, der wohl schwerlich beachtenswerth ist, da, wie schon angeführt, auch die Länge der Zeit, während welcher die Weinsäure im Flusse erhalten wurde, auf die zu ihrer Umbildung in Weinsäure erforderliche Zeit Einfluss äussert. Die von Guérin beschriebenen Krystalle der acide oxalhydrique können nichts anderes als Weinsäurekrystalle gewesen sein.

Kalk- und *Barytwasser* im Ueberschusse angewendet, geben mit beiden Arten der Metaweinsäure augenblicklich weisse Niederschläge, die bei Zusatz von Wasser leicht wieder verschwinden, und auch in überschüssiger Säure leicht löslich sind.

Kalk- und *Barytsalze* werden von der freien Metaweinsäure nicht gefällt.

Neutrales metaweinsaures Natron und metaweinsaures Am-

*) Diese Wirkung scheint mit dem bekannten günstigen Einflusse der Schwefelsäure auf die Krystallisation der Weinsäure zusammenzuhängen, und der Schwefelsäure eigenthümlich zu sein. Salpetersäure besitzt diese Wirkung nicht, was schon daraus hervorgeht, dass sich in den stark sauren Rückständen von der Kleesäurebereitung, welche mehrere Jahre alt waren, noch sehr viel unveränderte Metaweinsäure fand.

moniak dagegen, sowohl mit Zuckersäure als geschmolzener Weinsäure bereitet, geben mit *Chlorcalcium* und *Chlorbaryum*, in concentrirter Lösung, weisse, in Wasser leicht lösliche Niederschläge. In verdünnten Lösungen erscheint anfangs kein Niederschlag.

Die verschiedene Löslichkeit des weinsauren und des metaweinsauren Kalkes bietet eine sehr gute Gelegenheit dar, den allmähligen Uebergang der Metaweinsäure in Weinsäure zu beobachten, und sie giebt zugleich das bequemste Unterscheidungs- und Trennungsmittel beider Säuren. Setzt man nämlich zu einer Lösung von Metaweinsäure, die man mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, Chlorcalcium, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, löst diesen dann in möglichst wenig Wasser wieder auf, und überlässt die klare Flüssigkeit in einer verkorkten Flasche sich selbst, so sieht man allmählig eine Trübung eintreten, und nach und nach eine grosse Menge eines weissen Niederschlages sich absetzen, der nichts anderes als gewöhnlicher weinsaurer Kalk ist. Diese Reaction ist bei Anwendung geschmolzener Weinsäure schon nach einigen Stunden, bei Zuckersäure aber erst nach 1—2 Tagen vollendet.

Wird der durch Chlorcalcium aus einer Auflösung von einem metaweinsauren Alkali gefällte Niederschlag in Salpetersäure aufgelöst, so kann er durch Ammoniak nicht wieder hervorgebracht werden, wohl aber durch Kali.

Mit *salpetersaurem* und *essigsaurem Bleioxyd* geben die freien Metaweinsäuren sowohl als ihre löslichen Salze, weisse in kaltem Wasser unlösliche Niederschläge, die in freier Metaweinsäure, so wie in allen andern Säuren und in Ammoniak vollkommen, in siedendem Wasser aber theils gar nicht, theils nur sehr wenig löslich sind, und sich in letzterem Falle beim Erkalten der Lösung flockig, ohne Spur von krystallinischer Beschaffenheit wieder ausscheiden. Von diesen Niederschlägen, deren Eigenschaften und Zusammensetzung je nach Umständen sehr wechselnd sind, wird weiter unten die Rede sein.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in freier Metaweinsäure keinen Niederschlag. Kocht man die Flüssigkeit, so färbt sie sich dunkel und metallisches Silber wird ausgeschieden. Das neutrale Kali- oder Ammoniaksalz giebt mit salpetersaurem Silberoxyd in der Kälte einen weissen, fast gallertartigen Nieder-

schlag, der aber schon beim Auswaschen mit Wasser sich zersetzt, indem das Waschwasser ein lösliches Silbersalz aufnimmt. Kocht man das Gefällte mit der Flüssigkeit, so reducirt sich augenblicklich metallisches Silber, das sich zum Theil als glänzendes Häutchen an die Wände des Glases anlegt. Am besten sieht man die Reduction, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd unter Zusatz von überschüssigem Kali mit der Säure kochen lässt. Bei dieser Zersetzung entwickelt sich Kohlensäure, die von Kalkwasser vollkommen verschluckt wird. Um die Veränderung kennen zu lernen, welche die Säure selbst hierbei erleiden möchte, kochte ich Metaweinsäure, die aus Zucker bereitet war, so lange mit immer neuen Mengen von frisch gefälltem und ausgewaschenem Silberoxyd unter Zusatz von Kali, bis das zuletzt Hinzugebrachte keine Veränderung mehr erlitt. Die abfiltrirte Flüssigkeit zeigte bei der Untersuchung alle Reactionen der Kleesäure, gab mit Kalk einen weissen, in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslichen und selbst in verdünnter Salpetersäure nur schwer löslichen Niederschlag, reducirte das Chlorgold u. s. w. Um mich über ihre Natur noch mehr zu versichern, bereitete ich das Bleisalz derselben.

1,448 Gr. davon gaben verbrannt 1,088 Gr. Bleioxyd = 75,1 p. C., was der Zusammensetzung des kleesauren Bleioxyds fast genau gleich kommt.*)

Chlorgold wird von der Metaweinsäure mit Leichtigkeit reducirt.

Mit *Kupfervitriollösung* geben die neutralen metaweinsauren Alkalien keinen Niederschlag. Nach einiger Zeit aber trübt sich die Flüssigkeit und setzt weinsaures Kupferoxyd ab. Setzt man reine freie Metaweinsäure zu Kupfervitriollösung, so entsteht ebenfalls kein Niederschlag, fügt man darauf Ammoniak im Ueberschusse hinzu, so dass eine dunkelblaue Lösung entsteht, und versetzt diese mit Kali, so erfolgt ebenfalls kein Niederschlag, und selbst beim Kochen keine Veränderung. Dieses Verhalten kann als Probe für die Reinheit der aus Zucker oder Gummi bereiteten Metaweinsäure dienen. Denn enthält diese noch etwas von der braunfärbenden Substanz, so bewirkt sie in dem auf

*) Ein fast gleiches Verhalten gegen Silberoxyd zeigt die Weinsäure, während Aepfelsäure das Silberoxyd nur sehr schwierig zersetzt.

die angegebene Weise behandelten Kupfersalze beim Sieden eine braune Fällung von Kupferoxydul und reducirtem Kupfer.

Mit *Kalilösung* versetzt giebt die Metaweinsäure anfangs keinen Niederschlag. Nach kürzerer oder längerer Zeit aber beginnt ein körniger Niederschlag von Weinstein sich auszuscheiden, bis zuletzt, wenn man eine concentrirte Säure mit der entsprechenden Menge von Kali behandelt hat, Alles zu einer körnigen krystallinischen Masse von Weinstein erstarrt. Diese Veränderung erfordert bei der aus Zucker bereiteten Säure etwas längere Zeit und ist in der Regel erst nach 24—36 Stunden beendigt. Bei der geschmolzenen Weinsäure erfolgt sie um so schneller, je kürzere Zeit sie im Flusse und je niedriger die Temperatur war, bei der sie geschmolzen wurde. Immer geht aber die Verwandlung des metaweinsauren Kali's in weinsaures Kali, eben so wie die des gelösten metaweinsauren Kalks in weinsauren, schneller vor sich, als die der in Wasser gelösten reinen Metaweinsäure in Weinsäure; es scheint demnach der Einfluss der Alkalien, oder vielleicht die Neigung der weinsauren Salze zur Krystallisation und zur Ausscheidung in fester Form überhaupt, prädisponirend auf die Umwandlung einzuwirken.

Ich habe endlich noch über die Versuche Rechenschaft zu geben, durch welche ich die Sättigungscapacität der Metaweinsäure zu bestimmen suchte. Da das Silbersalz wegen seiner Zersetzbarkeit nicht geeignet schien, hierüber Aufschluss zu geben, so bediente ich mich des Bleisalzes. Die meisten Versuche wurden mit geschmolzener Weinsäure, ein grosser Theil indessen auch mit der aus Zucker bereiteten, angestellt, um mich zu überzeugen, dass auch in Bezug auf die Verbindungsverhältnisse kein Unterschied zwischen beiden obwalte.

Die Metaweinsäure ist nicht geneigt, ein neutrales Salz mit dem Bleioxyde zu bilden. Versetzt man z. B. freie Metaweinsäure oder neutrales metaweinsaures Ammoniak mit Bleizucker oder salpetersaurem Bleioxyde und umgekehrt, so erhält man stets Gemenge mehrerer Salze, deren Zusammensetzung, je nachdem man freie Säure oder ein Salz der Metaweinsäure angewendet hat, und selbst nach der Menge des Salzes, das man ausgefällt hat, überaus wechselnd ist. Diese Salze scheinen sich zum Theil während des Auswaschens zu zersetzen, da das

Vaschwasser bei einigen derselben noch nach wochenlangem ussüssen einen Bleigehalt zeigte, während diess bei andern nicht er Fall war.

Um den Leser nicht durch die Aufzählung langer Reihen ruchtloser Versuche zu ermüden, will ich nur beispielsweise die usammensetzung einiger der erhaltenen Niederschläge aneben.

Eine mit Ammoniak nicht vollkommen neutralisirte Lösung on Metaweinsäure aus Zucker bereitet gab, mit salpetersaurem leioxyd gefällt, so jedoch, dass das Ammoniaksalz nicht vollländig zerlegt wurde, Niederschläge, die von 58,8 — 59,97, n Mittel aus sechs Versuchen mit verschiedenen Niederschlägen ngestellt 59,51 p. C. Bleioxyd enthielten. Ein solches Salz cheint auch dasjenige gewesen zu sein, aus welchem Guérin as Atomgewicht seiner Hydroxalsäure bestimmte. Alle diese iederschläge liessen sich nicht vollkommen auswaschen. Wurde ie Fällung bei Siedehitze bewirkt, so gab das Salz einen grösεren Gehalt an Bleioxyd, der von 61,15—61,88 p. C., ja in nem Versuche bis 62,485 p. C. stieg, was der Zusammensezung eines neutralen Salzes sehr nahe kommt. Unvollkommen esättigte Metaweinsäure aus Weinsäure bereitet, gab Niederchläge mit 60—64 p. C. Basis.

Bei Versuchen mit genau neutralisirter Lösung von Metaeinsäure aus Gummi, die mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt urde, erhielt ich Niederschläge, die sich sehr gut aussüssen essen und 67,8—67,97 p. C. Bleioxyd enthielten.

Freie Metaweinsäure dagegen, auf welche Weise sie bereitet ein mochte, gab stets Niederschläge mit geringerem Bleioxydehalte, der von 55,000—57,160 p. C. betrug. In einem Falle urde sogar ein Bleisalz mit 48 p. C. Basis erhalten. In Alkohol elöste Metaweinsäure mit weingeistiger Auflösung von Bleiucker gefällt, gab ein Salz mit 57,8 p. C. Bleioxyd.

Man sieht, dass diese Erscheinungen auf die Existenz saur und basischer Verbindungen der Metaweinsäure hinweisen. ur Isolirung dieser Verbindungen glaubte ich zuletzt, nach ancherlei fruchtlosen Versuchen, den Weg in dem Verhalten r erhaltenen gemengten Salze gegen siedendes Wasser genden zu haben.

Fällt man nämlich freie Metaweinsäure oder ein saures me-

taweinsaures Alkali mit Bleizucker und erhitzt den Niederschlag in der Flüssigkeit zum Sieden, so schmilzt er zu einer harzähnlichen Masse. Wird diese längere Zeit mit Wasser gekocht, so wird sie immer schwerflüssiger, zuletzt ganz hart und zerfällt endlich in der siedenden Flüssigkeit zu einem unschmelzbaren Pulver, das bei verschiedenen Versuchen zwischen 60,6—62 p.C. Basis gab, während der ursprüngliche Niederschlag einen geringeren Basisgehalt gezeigt hatte. Die von diesem Pulver abfiltrirte Flüssigkeit setzte beim Erkalten ein weisses Pulver ab, das indessen wieder 57,274 p.C. Basis enthielt und also nur ein Gemenge eines sauren Salzes mit neutralem sein konnte, welches letztere vielleicht in der freigewordenen Essigsäure gelöst war.

Ich kochte nun den pulverigen Rückstand, nachdem ich ihn auf das Feinste zerrieben hatte, wiederholt und so lange mit Wasser aus, bis dieses durchaus nichts mehr daraus aufnahm. Untersuchte ich denselben nun auf's Neue, so zeigte sich, dass er wirklich ein neutrales Salz war, das ganz die Zusammensezzung des neutralen weinsauren Bleioxyds hatte. Bei verschiedenen Analysen desselben erhielt ich von 62,52—62,64 p.C. Bleioxyd, woraus sich zu ergeben scheint, dass das Atomgewicht der Metaweinsäure wirklich dem der Weinsäure gleich ist.

Wendet man statt der freien Metaweinsäure, metaweinsaures Ammoniak oder Natron an, fällt dieses mit Bleizucker und kocht den Niederschlag, so schmilzt er nicht, da er weniger von dem sauren Salze enthält, welches die Schmelzbarkeit bedingt. Enthielt der Niederschlag weniger Basis als das neutrale weinsaure Bleioxyd, so hinterliess er beim Auskochen neutrales Salz, mehrmals aber ein Gemenge von basischem Salze mit neutralem, oder ein Salz, das bis 64 p. C. Basis enthielt.

Um das saure Salz, welches beim Auskochen der gemengten Niederschläge ausgezogen zu werden scheint, rein darzustellen, versetzte ich freie Metaweinsäure mit Bleizucker so lange, bis der anfangs verschwindende Niederschlag bleibend zu werden begann, setzte dann noch mehr Metaweinsäure bis zur vollständigen Wiederauflösung des Gefällten und starken Alkohol hinzu, wodurch ein weisser Niederschlag entstand, der mit Alkohol ausgewaschen wurde. Mit Bleioxyd und Wasser

gerirt verlor er kein Wasser. Dieser Niederschlag gab bei
r Verbrennung 52,6—53 p. C. Bleioxyd, was 3 Atomen Säure
gen 2 Atome Bleioxyd entspricht.

Bei Fällung von löslichen metaweinsauren Alkalien mit
leizucker erschienen mehrmals Niederschläge, die mehr Blei-
yd als das neutrale Salz enthielten. Um das basische Salz,
f dessen Existenz diese Niederschläge deuteten, rein darzu-
ellen, löste ich neutrales metaweinsaures Bleioxyd oder die
s mehreren Sättigungsstufen gemengten Niederschläge in
mmoniak auf und brachte die Lösung in einem Kolben zum
eden. Es schied sich hierbei ein pulveriger Niederschlag aus,
r basisches Salz war, das bei der Verbrennung 76,9—77,2 p.C.
eioxyd gab, was 1 At. Säure gegen 2 At. Basis entspricht.
eses basische Salz ist in Wasser eben so unlöslich, als das
utrale, während sich das saure sehr leicht in siedendem Was-
r auflöst.

Bei einigen Versuchen mit Weinsäure zur Hervorbringung
nlicher Salze gelang es mir wirklich, das entsprechende ba-
sche Salz zu erhalten, dagegen gab die Lösung von wein-
urem Bleioxyd in freier Weinsäure mit Alkohol keinen Nie-
rschlag und setzte beim Abdampfen neutrales Salz ab.

Als meine Versuche über diesen Gegenstand fast beendigt
aren, erhielt ich durch die Güte des Hrn. Prof. Liebig Nach-
cht von einer Arbeit von Frémy über die Sättigungscapa-
tät der Metaweinsäure, deren Resultate mit den meinigen
cht ganz übereinstimmen. Frémy, über dessen Versuche
nmehr eine kurze Notiz bekannt gemacht worden ist*), fin-
et, dass die gelinde geschmolzene Weinsäure stets saure Salze
it 3 At. Säure gegen 2 At. Basis liefert, und scheint dem-
ach zu deren Bereitung einen besseren Weg als ich aufgefunden
u haben. Er führt an, dass diese Salze von selbst in neutrale
einsaure Salze und freie Weinsäure zerfallen, erwähnt aber weder
e neutralen noch die basischen Salze. Die stärker und bis
r Unauflöslichkeit geschmolzene Säure bildet nach ihm Salze
t 3 Atomen Säure gegen 1 At. Basis. Ueber letzteres Verhält-

*) Annal. der Pharmacie Bd. XIX, S. 197.

niss habe ich keine Erfahrungen zu machen Gelegenheit gehabt, doch deutet die von mir bemerkte Zusammensetzung eines Bleisalzes mit 48 p. C. Basis auf die Existenz einer solchen Verbindung hin. Wirklich war die dazu verwendete Säure stärker als gewöhnlich geschmolzen worden.

Frémy's Angabe, dass die sauren metaweinsauren Salze (es ist nicht angegeben, von welcher Basis) sich von selbst in weinsaure Salze und freie Weinsäure zerlegen, machte, wenn sie für alle Basen gilt, sehr wahrscheinlich, dass das von mir beobachtete neutrale Salz nicht der Metaweinsäure, sondern der Weinsäure angehört. Ich habe deshalb die von mir dargestellten Salze mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Säure mittelst Chlorcalcium und Ammoniak geprüft. Wirklich fand sich in dem neutralen Salze nur Weinsäure, als ich aber das mit Alkohol ausgewaschene saure Salz auf gleiche Weise untersuchte, enthielt auch dieses, obwohl es dem Anscheine nach ganz unverändert war, nur Weinsäure, in welche die Metaweinsäure des Salzes wahrscheinlich während des Trocknens übergegangen war. Bedenkt man, dass die Weinsäure keine der Formel A_3 B_2 entsprechenden Salze zu bilden vermag und gleichwohl hier ein Salz vorliegt, das diese der Weinsäure fremde Zusammensetzung zeigt, so gewinnt diese Erscheinung ein hohes Interesse. Es erinnert dieselbe an die bei gewissen Naturproducten vorkommenden ihrer Zusammensetzung fremden äusseren Formen, die den Substanzen angehören, aus welchen jene Naturkörper durch Umwandlungen entstanden sind, z. B. die Schwefelkiesformen des Brauneisensteins u. s. w.

Jedenfalls bedarf indessen dieser Umstand eine nochmalige Revision, insofern diese nicht durch das Detail von Frémy's Arbeit überflüssig werden sollte.

II.

Ueber die Gallussäure,

von

Robiquet.

(Journal de Pharmacie No. IX. Sempteber 1836.)

Bei Gelegenheit einiger Untersuchungen über die Bildung und Eigenschaften der Gallussäure, gelang es mir, mehrere

sehr merkwürdige Modificationen dieser eigenthümlichen Säure aufzufinden, und ich lege jetzt provisorisch die vorzüglichsten Resultate, die ich erhalten, vor, und will später eine ausführlichere Abhandlung darüber mittheilen, die einen wesentlichen Beitrag zur Geschichte der Gallussäure bilden soll.

Das erste Product, worauf ich die Aufmerksamkeit der Akademie lenken will, ist dasjenige, welches bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die Gallussäure entsteht. Ich machte nämlich die Beobachtung, dass bei rascher Destillation dieser Säure eine röthlich gelbe Substanz zugleich mit der Pyrogallussäure überging, die sich davon jedoch leicht durch Wasser, worin sie unlöslich ist, trennen liess.

Es bildet sich aber hierbei nur eine sehr geringe Menge dieser Substanz, und man würde nur dadurch, dass man sehr grosse Mengen Gallussäure verwendete, genug von der ersteren erhalten, um die Analyse damit anstellen zu können.

Indessen konnte ich doch an der sehr kleinen Menge, die ich auf diese Weise erhielt, einige Eigenschaften entdecken, wodurch sie sich sehr der Ellagsäure zu nähern schien. Nun weiss man nach den Untersuchungen von Pelouze, dass sich die Gallussäure nur durch ein Atom Wasser von der ersteren unterscheidet; zur Wiederhervorbringung der gefärbten Substanz handelte sich es also darum, zu ermitteln, ob ihre Natur von der Art wäre, dass man ihre Modification auf eine deutlichere Weise erhalten könne, und ich glaubte in der Schwefelsäure, wegen ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser, die Mittel hierzu zu finden. Es war indessen wohl zu fürchten, dass ein so energisches Agens die gänzliche Zerstörung eines Körpers verursachen könnte, der sich so schnell unter weit weniger kräftigen Einflüssen zersetzt; doch diese Besorgniss trug nur dazu bei, dass ich bei dieser Reaction mit der grössten Vorsicht zu Werke ging. Ich machte also eine Mischung von 10 Gr. Gallussäure und 50 Gr. concentrirter Schwefelsäure; diese Mischung war anfangs ziemlich flüssig, nahm jedoch bald die Consistenz einer klaren dicklichen Brühe an, die kaum in einen Kolben übergeschüttet werden konnte. Ich erhitzte nun denselben sehr langsam, und bei der ersten Einwirkung der Wärme verlor das Magma von seiner Zähigkeit

und wurde durchsichtig; die Gallussäure war nämlich gänzlich gelöst, und zwar ohne dass sich die Flüssigkeit merklich gefärbt hatte. Ich setzte nun die Erbitzung, immer jedoch mit der grössten Vorsicht, fort, und sah die Flüssigkeit eine fahle, dann eine Rosa-Färbung annehmen, und von dieser durch alle Nüancen bis zum schönsten Tiefcarminroth übergehen; hierbei war die Flüssigkeit zu gleicher Zeit zähe geworden. Auf diesem Puncte gab das Thermometer 140° an, und es zeigten sich einige Spuren von schwefliger Säure. Ich wollte das Erhitzen nicht weiter fortsetzen, und verdünnte diese Mischung nach dem Erkalten allmählig mit kaltem Wasser; es entstand dadurch ein starker, schön rothbraun gefärbter Niederschlag, der zum Theil flockig, zum Theil auch körnig und krystallinisch war; ich trennte diese beiden Producte durch einfaches Schlämmen von einander, und that jedes für sich auf ein Filter, worauf ich sie so lange aussüsste, bis keine Spur von Schwefelsäure mehr zu bemerken war. Der körnige Theil bestand aus kleinen glänzenden Krystallen, die gut ausgesüsst, keine Spur von Schwefelsäure mehr enthielten. Ihre Farbe ist rothbraun, fast glänzend scharlachroth; ihr Gesammtgewicht beträgt immer mehr als die Hälfte der angewandten Säure, und kann bis zu $^2/_3$ steigen, wenn die Operation vollständig gelang. In einem Trockenofen bei 120° erhitzt, erleiden sie einen Verlust von 10,5 p. C., und ihre Farbe wird hierbei trübe. Ueber blossem Feuer erhitzt, zersetzen sich diese Krystalle nur schwierig, verkohlen sich jedoch zuletzt, und bedecken sich mit kleinen prismatischen Krystallen, von schön zinnoberrother Farbe. Mit Kupferoxyd analysirt, geben sie die Formel $C_7\ H_4\ O_4$, nämlich Ellagsäure, oder, wenn man will, Gallussäure, weniger ein Atom Wasser, vorausgesetzt, dass diese Formel einem Atome dieses neuen Products entspricht.

In der That findet man bei demselben die ganze Unlöslichkeit der Ellagsäure wieder, denn siedendes Wasser löst nicht mehr als $^3/_{10000}$ seines Gewichts auf. Auch die Wärme äussert auf jedes dieser beiden Producte eine ähnliche Einwirkung, allein es findet ein wesentlicher Unterschied in der Art Statt, wie sie sich gegen die Alkalien verhalten; so weiss man z. B., dass überschüssiges Kali für den Augenblick die Ellagsäure auflöst, und dass in dem Maasse, als sich das überschüssige

Alkali mit der Kohlensäure der Luft verbindet, sich kleine Blättchen von schwer löslichem ellagsaurem Kali ausscheiden; nichts dem Aehnliches findet bei der rothen Säure Statt. Indessen löst es sich gleichfalls, und bringt den alkalischen Geschmack zum Verschwinden, allein nur nach sehr langer Zeit sieht man gefärbte, sehr leicht lösliche Krystalle erscheinen, und sie scheinen mir eine Verbindung der rothen Säure mit dem Alkali zu sein. Die rothe Farbe vorzüglich macht den Unterschied zwischen diesen beiden Producten recht bemerklich. Ich versuchte vergeblich der Ellagsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure die rothe Farbe zu geben; denn ungeachtet ich sie in Berührung mit diesem Agens einer Temperatur von 140⁰ ausgesetzt hatte, nahm sie doch ihre ursprüngliche Beschaffenheit wieder an, wenn ich sie mittelst Wasser aus ihrer Auflösung niederschlug. Es finden also zwischen diesen beiden Körpern von ganz gleicher chemischer Zusammensetzung in gewissen Puncten Aehnlichkeiten, in andern wieder Verschiedenheiten Statt, und es ist diess das erste Beispiel dieser Art.

Da mir daran gelegen war zu ermitteln, bis zu welchem Puncte diese rothe Säure die Eigenschaften der Farbstoffe besässe, so liess ich sie mit einem Stück Zeug sieden, das mit Eisen und Thonerde gebeizt war, und erhielt beinahe die nämlichen Nüancen wie mit dem Krapp, obwohl von geringerem Glanze; die Eisenbeizen nämlich gaben nach Maassgabe ihrer Concentration alle Nüancen vom hellen Violett bis zum tiefen Schwarz, und die Thonerdebeizen alle Nüancen in Roth. Diese Färbungen wiederstehen sehr gut siedendem Seifenwasser, werden jedoch leicht durch Chlor zerstört. Dieses merkwürdige Resultat kann bis zu einem gewissen Puncte erklärlich machen, wie die Galläpfel bei der Türkischrothfärberei wirken, weil es möglich ist, dass diese rothe Säure schon vorher gebildet darin vorkommt, und in der That hat schon längst Herr Chevreul einen rothen Farbstoff angeführt, der einen Bestandtheil der Galläpfel ausmache, oder auch, diese Säure bilde sich erst während der Operation des Färbens selbst; gewiss hierbei ist, dass das Galliren bei der Türkischrothfärberei mehr Körper giebt, und dass man bis jetzt noch keinen wahrscheinlichen Grund dafür hat angeben können.

Ein Umstand, auf den ich aufmerksam machen zu müssen glaube, weil er mir ziemlich merkwürdig schien, ist der, dass die Schwefelsäure bis zu 130 oder 140° erhitzt, der Gallussäure ein Atom chemisch gebundenes Wasser entzieht, und nicht dieselbe ihres Krystallisationswassers beraubt, oder, dass sie es ihr wenigstens wieder anziehen lässt, um in die feste Form überzugehen. Man kann nicht annehmen, dass es das angewandte Aussüsswasser sei, welches der Säure das Wasser abträte, denn ihre Krystalle bilden sich mitten in der concentrirten Schwefelsäure, und um mir ausserdem darüber Gewissheit zu verschaffen, gebrauchte ich die Vorsicht, sie mittelst wasserfreien Alkohols von der Schwefelsäure zu trennen, und sie verloren nach dem Trocknen an der Luft, eben so wie die übrigen, ungefähr 10 p. C. ihres Gewichts, wenn sie bis 100° erhitzt wurden. Ist dieser Umstand richtig, so scheint er mir ganz vorzüglich zu Gunsten einer Meinung zu sprechen, die ich schon mehrmals aufgestellt habe, dass nämlich das, was man oft chemisch gebundenes Wasser der Körper nennt, darin nicht als wirkliches Wasser, sondern nur als Elemente desselben enthalten ist, denn sonst müsste man in diesem Falle annehmen, dass die Menge Wasser, welche in die chemische Zusammensetzung der Gallussäure mit eingeht, weniger innig damit verbunden ist, als das, welches keinen wesentlichen Theil derselben ausmacht. (Je mehr die Zahl der Beobachtungen wächst, und je mehr man zu der Einsicht gelangt, dass unter sehr vielen verschiedenen Umständen eine Bildung oder Wiedererzeugung von Wasser unter diesem oder jenem Einflusse Statt findet, um desto eher wird man endlich, hoffe ich, zu der Ansicht gelangen, dass dieses Gesetz allgemein, und nicht blos, wie man es behauptet, auf gewisse Reihen von Körpern anwendbar ist.) Eine andere Reaction, die mir eben so wohl die Aufmerksamkeit der Chemiker zu verdienen scheint, ist die, welche das Ammoniak auf die Gallussäure äussert. Es ist bekannt, dass diese Basis, so wie das Kali und Natron, nur unter der einzigen Bedingung mit dieser Säure verbunden bleiben kann, dass alle Berührung mit dem Sauerstoff ausgeschlossen ist; ausserdem findet, wie diess Herr Chevreul gezeigt hat, eine Zersetzung Statt, die verschieden ist je nach der relativen Menge dieser Körper. Schon in meiner Abhandlung über

die unter dem Einfluss von Ammoniak, Sauerstoff und Wasser erfolgende merkwürdige Umbildung des Orcins in Farbstoff habe ich angeführt, dass eine ähnliche Verwandlung unter gleichen Umständen mit der Gallussäure vor sich gehe, und dass dann auch eine fortschreitende Zersetzung der Substanz und Bildung einer neuen gefärbten Verbindung Statt fände, in deren Mischung Stickstoff mit eingehe. Es geht hieraus hervor, dass die löslichen gallussauren Salze nur eine sehr kurze Dauer haben, und daher ihre Eigenschaften nicht untersucht werden können; sie sind auch die am wenigsten gekannten unter allen Salzen. Ich fand indessen, dass, wenn man unter gewissen Umständen diese beiden Körper im wasserfreien Zustande mit einander in Berührung bringt, eine wirkliche Verbindung und Bildung eines beständigeren Salzes erfolgt, das in warmem oder kaltem Wasser aufgelöst werden kann, und ohne Schwierigkeit darin wenigstens für längere Zeit aufgelöst bleibt, krystallisirt, sein Krystallwasser behält, und keine merkliche Veränderung in Berührung mit der Luft erleidet. In diesem Falle ist es jedoch blos doppelt gallussaures Salz, und wenn man auch wasserfreier Gallussäure so viel trocknes Ammoniakgas absorbiren lässt, als sie aufnehmen kann, so erhält man doch immer nur ein basisch gallussaures Salz, selbst dann noch, wenn man es längere Zeit unter die Luftpumpe brächte, um alles in den Poren absorbirte Ammoniak auszutreiben; eben so wenig reicht selbst das Sättigen der überschüssigen Base zur Hervorbringung eines beständigen Salzes hin; man muss durchaus die Menge der Säure verdoppeln, das heisst, ein doppelt gallussaures Salz bilden. Bedient man sich statt der wasserfreien Säure der krystallisirten, so zeigt sich, wie in dem vorhergehenden Falle, eine bedeutende Temperaturerhöhung, wobei das Krystallwasser ausgetrieben wird, und da dieses in dem Maasse, als es sich entbindet, sich mit Ammoniak sättigt, so wirkt es auf die Quantitäten Säure, mit denen es in Berührung kommt, schwärzt und zersetzt sie, während die darunter liegenden Schichten farblos bleiben.

Man sieht also hieraus, dass es der gegenseitigen Verwandtschaft des Ammoniaks und der Gallussäure keineswegs an Energie fehlt, da ihre Verbindung nicht allein unter sehr deutlicher Wärmeentwickelung vor sich geht, sondern auch,

was noch merkwürdiger und weit seltener bei dieser Wasserstoffbase ist, dass hierbei das Krystallwasser ausgetrieben wird; und wenn diese Verbindung nicht beständig ist, so rührt diess nicht davon her, dass diese beiden Stoffe Neigung haben, sich zu trennen, sondern davon, dass sie vereinigt unter Mitwirkung des Wassers und Sauerstoffs einen neuen Körper bilden können, zu dessen Bildung sie gleichmässig beitragen, wenn sie in gleichen Mengen vorhanden sind; herrscht jedoch die Säure vor, so widersteht ihr Ueberschuss der vereinten Einwirkung des Wassers und Sauerstoffs, und es hält sich nun. Durch diese Betrachtungen gelangt man zu Ansichten, die zu neu und eigenthümlich sind, um sie zu übergehen, und es sei mir deshalb vergönnt, später noch darauf zurück zu kommen. Es bleibt mir nun noch eine sehr merkwürdige Reaction übrig, auf die ich die Aufmerksamkeit der Chemiker lenken will. Man erinnert sich vielleicht des Umstandes, den ich in meinen Untersuchungen über die Mekonsäure dargethan habe, dass diese Säure, wenn sie trocken erhitzt wird, sich bis zu einer Temperatur von 220⁰ unzersetzt erhält; dass sie aber bei dieser Temperatur Kohlensäure verliert, und sich in eine andere Säure umwandelt, die ihrerseits wieder sich bis zu einer Temperatur von 250⁰ unzersetzt erhält, und von diesem Puncte an sich nun auch wieder in eine dritte umwandelt, in Folge der Ausscheidung einer nenen Menge Kohlensäure.

Seitdem hat Herr Pelouze dargethan, dass beinahe dasselbe für die Gallussäure gilt, und dass sie bis zu 215⁰ erhitzt werden kann, ohne eine Veränderung zu erleiden, und dass sie über diesen Punct hinaus sich in eine andere Säure umwandelt, wobei sie gleichfalls ein Atom Kohlensäure verliert; ausserdem hatte ich noch die Beobachtung gemacht, dass, wenn ich die Meconsäure, statt sie allein zu erhitzen, vorher mit einer gewissen Menge Wasser vesmischte, dann der Zeitpunct ihrer Verwandlung weit früher eintrat, und dass die Entbindung von Kohlensäure, durch die Bildung von Wasserdampf begünstigt, selbst vor dem Siedepuncte des Wassers erfolgte. Ich suchte nun zu ermitteln, ob dieselbe Ursache auch Einfluss auf die Umbildung der Gallussäure in Brenzgallussäure haben würde, und da diess nicht in gewöhnlichem Wasser geschieht,

o wollte ich mich vergewissern, ob eine wässerige Lösung, eren Siedepunct höher wäre, nicht eine bessere Wirkung haen würde.

Ich wählte hierzu Chlorcalcium, und machte nun die Bebachtung, dass, wenn ich bei erhöhter Temperatur Gallussäure i einer Flüssigkeit auflöste, die aus fünf Theilen Wasser und wei Theilen ganz neutralem und vollkommen reinem Chloralcium bereitet war, beim Sieden diese Flüssigkeit beständig Kohlensäure entband, und dass, wenn man das Sieden so inge fortsetzte, bis die Flüssigkeit durch Concentration eine Temperatur von 120 bis 122° erlangte, dann sich beinahe augenblicklich ein körniger, etwas gelblicher Niederschlag billete, der so stark wurde, dass ich bei fortgesetztem Sieden wegen des Stossens für das Gefäss hätte fürchten müssen. Dieser Niederschlag wurde auf ein Filter gethan, mit Salzsäure ausgewaschen und gut abtropfen gelassen, dann nach und nach mit kleinen Mengen Alkohol von 40° befeuchtet, und endlich zum Trocknen zwischen doppeltes, oft erneuertes Löschpapier gelegt, um alles Chlorcalcium, welches zurückgeblieben sein könnte, daraus zu entfernen. Wird dieser so von allen fremdartigen Substanzen gereinigte Niederschlag dann bei einer Temperatur von 25 bis 30° getrocknet, so kann er nun der Luft ausgesetzt werden, ohne dass er dadurch verändert wird. Untersucht man diesen Niederschlag mit der Loupe, so sieht man, dass er aus kleinen durchsichtigen, aber unregelmässigen Vielecken gebildet ist, und man möchte deshalb vermuthen, dass die Molecüle bei einer so schnellen, und, um mich so auszudrücken, so ungestümen Bildung nicht symmetrisch haben zusammentreten können; indessen unterscheidet man darunter auch einige Flächen. Diese kleinen Krystalle röthen sehr merklich das Lackmuspapier, wenn man sie befeuchtet; ihr Geschmack erinnert an den des Chlorcalciums, man unterscheidet jedoch dabei den zuckerartigen Nachgeschmack der Gallussäure. Bringt man sie einige Augenblicke auf ein etwas feuchtes Papier, so bildet sich an jedem Berührungspuncte, was man nicht gleich bemerkt, mit der Zeit ein Fleck von schön schwarzer Farbe, der nicht mehr weggeht. Sind diese Krystalle einmal bei 25 oder 30° getrocknet, so erleiden sie, auch wenn man sie ei-

ner Temperatur von 120 oder 130° aussetzt, keinen Verlust mehr.

Wegen der Entbindung von Kohlensäure glaubte ich anfangs, dass dieser Niederschlag Brenzgallussäure, oder vielleicht noch Ellagsäure, in Folge der grossen Verwandtschaft des Chlorcalciums zum Wasser, und der anscheinenden Unlöslichkeit des Niederschlags enthalten könnte; allein ich wurde bald durch die ersten Versuche, die ich damit anstellen konnte, enttäuscht; denn bringt man Wasser auf die Krystalle, so sieht man sie ihre Durchsichtigkeit verlieren, sich theilweise spalten und vollsaugen, wenn man hinlänglich kaltes Wasser zugesetzt hat, um eine dünne Brühe zu machen. Durch Filtriren scheidet man die concentrirte Auflösung von Chlorcalcium ab, welche nur Spuren von Gallussäure enthält, und es bleibt auf dem Filter Gallussäure zurück, welche, nachdem man sie zwischen ungeleimtem Papier gut ausgedrückt hat, bei der Verbrennung einen Rückstand von 4 bis 5 p. C. Kalk hinterlässt, den man davon trennen kann, wenn man die Säure auflöst und krystallisiren lässt. Steigert man die Temperatur des Wassers, womit man diese Krystalle behandelt, so lösen sie sich gänzlich, und man erhält beim Erkalten längliche Nadeln von Gallussäure. Streng genommen würde dieses Resultat nicht beweisen, dass keine Ellagsäure darin ist, da Herr Pelouze angiebt, sie ein Mal durch bloses Auflösen wieder in Gallussäure verwandelt zu haben; allein der folgende Versuch entscheidet hinlänglich, dass dieser Niederschlag weder Ellagsäure, noch Brenzgallussäure enthält, und ich machte in Bezug auf diese letztere die Beobachtung, dass sie sich nicht durch den blossen Einfluss des Wassers in Gallussäure, von der sie sich durch ein Atom Kohlensäure unterscheidet, würde wieder umwandeln können. Erhitzt man diese neue Verbindung in einer Glasretorte vorsichtig über freiem Feuer, so geht anfangs eine farblose aber sehr saure Flüssigkeit über, dann erscheinen Dämpfe von schön rosenrother Farbe, die sich zu einem durchsichtigen Liquidum condensiren, noch später kommen andere Dämpfe, die sich auch verdichten und krystallisiren; während der Bildung der rothen Dämpfe entbindet sich zugleich auch Kohlensäure. Untersucht man jetzt das Product dieser trocknen Destillation, so findet man, dass es eine ziemlich bedeutende Menge freier Chlorwas-

serstoffsäure, ferner einen rothen sehr flüchtigen Farbstoff enthält, der unter Mitwirkung der Säuren ungebeiztes Baumwollenzeug rosa, und solches, das mit basischen Körpern gebeizt ist, lilla färbt, und endlich enhält jenes Product noch Brenzgallussäure, die man beinahe farblos erhalten kann, wenn man die Masse mit Wasser verdünnt, und dann einige Augenblicke etwas Baumwolle hineinhält, um den Farbstoff abzuscheiden. Es ist dann hinreichend, die Baumwolle auszudrücken, die Flüssigkeit zu filtriren und abzudampfen, um beim Wiedererkalten die Brenzgallussäure zu erhalten. Zum bessern Verständniss der Veränderungen, die diese neue Verbindung bei der trocknen Destillation erleidet, führe ich noch an, dass, wenn die Hitze sehr stark gewesen ist *), der Rückstand aus Kohle und basisch salzsaurem Kalk besteht, denn löst man etwas davon in Wasser auf, so erhält man, wie mit dem Rückstand der Operation, Ammoniak, wenn die Temperatur bis zum Schmelzen gesteigert war, hier ein basisch salzsaures Salz, auf dessen Oberfläche sich, wenn man es der Luft aussetzt, ein Häutchen bildet, wie diess bei Kalkwasser der Fall sein würde. Aus dem Angeführten sehen wir, dass das hier in Rede stehende neue Product kein Wasser verliert in einem Trockenofen, dessen Temperatur 100° ist; dass es keine Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, dass es Lackmus röthet, wenn man es befeuchtet; dass es ferner krystallinisch ist, und folglich alle Eigenschaften einer vollkommenen Verbindung besitzt, welche allem Anscheine nach als eine Verbindung von wasserfreier Gallussäure mit Chlorcalcium, oder auch als saures gallussaures Chlorcalcium, in welchem dieses letztere die Stelle der Base vertreten würde, angesehen werden kann. Geht man von diesen Angaben aus, so ist die Erklärung für alle diese beobachteten Thatsachen nicht schwer zu finden. Ich habe schon angeführt, dass es hinreichen würde, diesem Producte das Wasser wieder zuzuführen, um die Gallussäure und das Chlor-

*) Hat man die Temperatur nicht bis zum Rothglühen der Retorte gesteigert, und die Operation unterbrochen, sobald sich nicht mehr rothe Dämpfe bilden, so ist der Rückstand aschgrau, und behält sein glänzendes krystallinisches Gefüge. In diesem Zustande habe ich ihn jedoch noch nicht untersucht.

calcium, die zu seiner Bildung beigetragen haben, wieder zu erzeugen, und man begreift nun, dass die Gallussäure sich bei der trocknen Destillation auf die Weise zersetzt, dass sich, wie es Herr **Pelouze** gezeigt hat, Kohlensäure, Brenzgallussäure und Metagallussäure bilden; dass diese letztere, in Folge der Reaction ihres Wasserstoffs auf das Chlorcalcium, Salzsäure bildet, die sich entbindet, und andererseits kohlenstofffrei wird, dass ferner sich jener Farbstoff bildet, und endlich, dass Calcium in Folge der Entziehung eines Theils Chlors, im Ueberschuss vorhanden ist. Diese Erklärung ist so einfach und übereinstimmend mit den Thatsachen, dass sie wohl allgemein angenommen werden wird. Ebenso bleibt es hinlänglich erwiesen, dass die trockne Gallussäure und das Chlorcalcium sich zusammen verbinden können, und dass sie in diesem wasserfreien Zustande eine solche Verwandtschaft zu einander haben, dass sie sich mitten in einer Flüssigkeit, welche eben noch Wasser genug enthält, um sie aufgelöst zu erhalten, von einander trennen, wobei selbst in der Kälte alles Chlorcalcium darin zurückbleibt, denn sie ist zu verdünnt, um beim Erkalten zu krystallisiren. So rührt es also wohl nur von der gegenseitigen Verwandtschaft und nicht vom Mangel an Wasser her, dass sich diese beiden Körper vereinigen. In einer andern Abhandlung, die ich nächstens mitzutheilen beabsichtige, werde ich alle die nähern Umstände angeben, die sich auf die Bildung und Zusammensetzung dieser Körper, deren Existenz ich jetzt nur nachweisen wollte, beziehen.

III.

Bitumen.

(L'Institut 4ème année No. 176.)

In einer der letzten Sitzungen der Akademie las Herr **Boussingault** eine Abhandlung über die Bitumen im Allgemeinen, und vorzüglich über die Zusammensetzung der Bitumen von Bechelbrunn vor.

So allgemein verbreitet die Bitumen auch auf der Erdoberfläche sind, und so ausgedehnter deren Anwendung täglich zu werden scheint, so sind sie doch bisher nur wenig unter-

ucht. Denn die Arbeiten des Hrn. von Saussure über die Naphta von Amiano abgerechnet, herrscht über die innere Natur dieser Substanzen fast noch völlige Ungewissheit.

Man hat immer angenommen, dass die Bitumen wegen ihrer grossen Brennbarkeit wesentlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff beständen, und dass sie auch mitunter Sauerstoff enthielten, da einige Varietäten bei der trocknen Destillation Wasser liefern. Der Verfasser zeigt in dieser Abhandlung, dass die Bitumen ihre Flüssigkeit nicht der Naphta verdanken. Das Bitumen von Bechelbrunn, welches Hr. Boussingault vorzüglich untersucht hat, ist zähe, und von tief brauner Farbe; es hat wegen seiner Anwendung den Namen Mineralfett erhalten; und in der That wird diese Substanz mit Vortheil statt des Thierfettes zur Verminderung der Reibung bei Maschinen angewendet.

Alkohol von 40° wirkt vorzüglich in der Wärme auf das Bitumen ein, und nimmt eine gelbe Färbung an. Schwefeläther löst es sehr leicht auf. Wird es in einer Retorte einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so destillirt nichts über, zum Beweis, dass es keine Naphta enthält.

Wurde der bituminöse Sand mit Wasser destillirt, so ging ein ölartiges, flüchtiges Princip über, das Hr. Boussingault *Petrolen* nennt, weil er es für den wesentlichen Bestandtheil des Steinöls hält. Folgendes sind die Eigenschaften desselben:

Das Petrolen ist von schwach gelber Farbe, wenig hervorstechendem Geschmacke, und sein Geruch erinnert an das Bitumen; bei einer Tempetatur von 21° beträgt seine Dichtigkeit 0,891; und bei einer Kälte von — 12° wird es noch nicht fest; auf Papier fleckt es, wie die ätherischen Oele; es brennt unter Ausstossen eines dicken Rauchs, und siedet bei 280° des Quecksilberthermometers; Alkohol löst es nur in geringer Menge auf; viel löslicher dagegen ist es in Aether. Das Petrolen besteht aus:

Kohlenstoff . .	0,885
Wasserstoff . .	0,115

Es ist also ein mit dem Terpenthin-, Citronen- und Copaivabalsamöl isomerischer Kohlenwasserstoff. Sein Dampf wurde, nach der Methode von Dumas berechnet, zu 9,415 gefunden, welches das Doppelte von dem des Terpenthinöls ist. Nimmt

man an, dass 4 Volumina Dampf ein Atom Petrolen bild ist seine atomistische Zusammensetzung:

Kohlenstoff .	80 At.	=	3060,8
Wasserstoff .	64 -	=	400,0
			3460,8.

Ausser dem Petrolen existirt in dem Bitumen noc schwarze Substanz, die man nach Abscheidung alles Pe findet, nämlich das feste Princip des Bitumens. Es ist glänzend, von muschligem Bruche, schwerer als W und wird bei 300° weich und elastisch, zersetzt sich vor dem Schmelzen. Es brennt wie die Harze, und hin dabei einen bedeutenden Rückstand von Kohle. Der Ent nennt diese Substanz *Asphalten*, weil es den Hauptbesta des Körpers bildet, den die Mineralogen Asphalt nennen. erhält das Asphalten, wenn man das mit Aether ausge Bitumen längere Zeit einer Temperatur von 240 bis 250 setzt. Es ist unlöslich in Alkohol, löslich dagegen in A den fetten Oelen und Terpenthinöl; diese Eigenschaft th mit dem Petrolen. Seine Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff .	0,753
Wasserstoff .	0,099
Sauerstoff .	0,148

und sie kann durch folgende Formel ausgedrückt werde H_{32} O_3, oder durch C_{80} H_{64} O_6, woraus hervorgeht, d Asphalten das Product der Oxydation des Petrolens ist.

Das mittelst Aether gereinigte Bitumen von Bech kann also als ein Gemisch von Petrolen und Asphalten be tet werden; es geht diess wenigstens aus der Analyse Diess Bitumen besteht aus:

Kohlenstoff .	0,870
Wasserstoff .	0,112
Sauerstoff .	0,018.

Ueberhaupt sieht man, dass die zähen Bitumen wahrs lich Mischungen von zwei Substanzen in allen Verhält sind, die man von einander trennen kann, und wovo eine bestimmte Zusammensetzung hat. Die eine dieser Su zen (das Asphalten) ist fest und nicht flüchtig, und sich seiner Natur nach dem Asphalt; die andere dageg flüssig, ölartig und flüchtig, und ähnelt in Folge einiger Eigenschaften gewissen Arten von Steinöl. Man sieht hi

rum die Consistenz der Bitumen so fast bis in's Unendliche nnigfach ist, — da es hinreicht, dass dieses oder jenes Prin- in der Mischung vorherrschend ist, um ihr diesen oder jenen ad von Flüssigkeit zu ertheilen.

Die Analogie, welche zwischen dem Asphalten und dem phalt der Mineralogen Statt findet, veranlasste den Entdecker, untersuchen, ob diese Analogie sich auch noch bis auf die emische Zusammensetzung erstrecke. In Folge dessen ana- sirte er den Asphalt von Coxitambo, den man als den Typus r Gattung annehmen kann. Dieser Asphalt hat einen musch- gen Bruch, und starken Glanz; seine Dichtigkeit beträgt 1,68; löst sich in Petrolen und in den fetten Oelen weit schwie- ger auf, als das künstlich dargestellte Asphalten. Ausser die- m Unterschiede, der von der grossen Cohäsion des natürli- en Asphalts herrühren kann, sind die Charaktere dieser bei- en Substanzen die nämlichen. Er zersetzt sich vor dem Schmel- en, und hinterlässt beim Verbrennen 0,016 einer schwach ei- nhaltigen Asche. Seine Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	.	0,750
Wasserstoff	.	0,095
Sauerstoff	.	0,155.

IV.

Ueber das Aethal,

von

DUMAS und PÉLIGOT.*)

(Annales de Chimie et de Physique P. LXII, Mai 1836.)

Die wohlbekannten Untersuchungen des Hrn. Chevreul ber das Wallrath und über die Producte seiner Verseifung ha- en dargethan, dass sich hierbei ein Körper von neutraler Na- r ausscheidet, dem er den Namen *Aethal* gegeben hat. Die usammensetzung dieses Körpers ist von der Art, dass man e wie die des Aethers und Alkohols durch Doppeltkohlenwas- erstoff und Wasser ausdrücken kann, worauf auch Hr. Che- reul hat hindeuten wollen, als er ihm den Namen Aethal gab,

*) Eine kurze vorläufige Notiz über diese Arbeit wurde bereits d. VII, S. 449 mitgetheilt.

der aus den beiden ersten Sylben jener zwei Namen g
det ist.

Betrachtet man die Erscheinungen bei der Bildung
Aethals genauer, und nimmt man an, dass sie wie die des
kohols vor sich gehe, der sich wieder bildet, wenn man
Aetherart durch die Alkalien zersetzt, so wird man auf
Vermuthung geleitet, die Existenz eines mit dem Doppelt
lenwasserstoff und dem Methylen isomerischen, doch wegen
Verdichtung seiner Elemente von diesen beiden Körpern
verschiedenen Kohlenwasserstoffs anzunehmen.

Aethal. Zur Ermittelung dieser Annahme bereiteten
uns reines Aethal auf die Weise, dass wir, wie Hr. Chevr
Wallrath mit Kali verseiften, die gebildete Seife durch S
säure zerlegten, und endlich die fetten Säuren mit Baryt
tigten. Die mit Aethal gemengten Barytsalze wurden
Alkohol behandelt, der beim Abdampfen beinahe reines A
zurückliess; indessen lösten wir es wieder in Aether, wod
die letzten Spuren von Barytsalzen abgeschieden wurden.
so gereinigte Aethal erhielten wir anfangs einige Zeit an
Luft, dann im luftleeren Raume im Schmelzen, um alles W
ser auszutreiben, und destillirten es endlich bei einer zw
mässigen Temperatur *).

*) Wir halten es nicht für überflüssig, hier ein Verfahren
zugeben, wonach man schnell und mit Vortheil das Aethal in g
ser Menge erhalten kann. Es besteht vorzüglich darin, die Ve
fung des Wallraths mit festem Kali vorzunehmen, und die f
Säuren an Kalk zu binden.

Man nimmt zu diesem Behufe zwei Theile Wallrath, läss
schmelzen und setzt hierzu allmählig in kleinen Stücken 1 Theil
lihydrat, wobei man das Ganze beständig umschütteln muss.
Verbindung geht schnell und unter Wärmeentwickelung vor
Ist sie beendigt und die ganze Masse durch die gebildete Seife
geworden, so behandelt man dieselbe mit Wasser, dann mit S
säure in geringem Ueberschusse. Das Aethal und die frei gew
denen Säuren bilden alsbald bei erhöheter Temperatur auf der O
fläche der Flüssigkeit eine ölige Schicht, die man durch Abgie
von der ersteren trennt; nun muss dieses Product noch zum z
ten Male verseift werden, und zwar ganz so wie auf die schon
geführte Weise, um die kleine Menge Wallrath zu zersetzen,
nach der ersten Operation noch übrig ist. Werden nun die f
Säuren von Neuem mit Salzsäure abgeschieden, und mit einer

Das so bereitete Aethal schien uns ganz mit dem des Hrn. Chevreul übereinzustimmen, und hatte folgende Zusammensetzung:

0,330 Substanz geben 0,423 Wasser und 0,945 Kohlensäure, diess ist:

Kohlenstoff . .	79,2
Wasserstoff . .	14,2
Sauerstoff . .	6,6
	100,0

was vollkommen mit der Analyse des Hrn. Chevreul und mit folgender Formel übereinstimmt:

C_{32} . .	1224,2	79,6
H_{34} . .	212,5	13,8
O . .	100,0	6,6
	1536,7	100,0.

Um diese Formel mit der des Alkohols vergleichbar zu machen, muss man sie augenscheinlich verdoppeln, damit sie zwei Atome Sauerstoff enthält, wo sie dann C_{64} H_{68} O_2 wird, oder auch, indem man sie in folgende rationelle Formel C_{64} H_{64} + H_4 O_2 verwandelt.

Diess angenommen, mussten wir bei Behandlung des Aethals mit zweckmässigen Agentien den Kohlenwasserstoff C_{64} H_{64}, entsprechend dem Doppeltkohlenwasserstoff, und das Monohydrat C_{64} H_{64} + H_2 O erhalten, welches dem gewöhnlichen Aether entspricht.

Es war wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden, mittelst Schwefelsäure den fraglichen Kohlenwasserstoff abscheiden zu können; und diese Vermuthung bestätigte sich auch, denn die Schwefelsäure verkohlt die Producte, sobald man ein Gemisch von Aethal mit dieser Säure, gleichviel, ob sie wasserfrei, oder wasserhaltig ist, zu destilliren versucht.

Wir mussten demnach einen Körper aufsuchen, der kräftige Verwandtschaft zum Wasser hatte, zu gleicher Zeit aber

dünnten, jedoch überschüssigen Kalkauflösung versetzt, so erhält man Kalkseifen mit Aethal gemengt; Alkohol zieht hieraus diesen letzteren Körper aus, welcher nach Abscheidung des Alkohols nochmals mit Schwefeläther behandelt wird, wornach man ihn dann vollkommen rein erhält. Denn wird er nach der Abdampfung des Aethers der Destillation unterworfen, so hinterlässt er in der Retorte durchaus keinen Rückstand.

auch wenig, oder gar nicht oxydirend wirkte, und fanden ihn in der Phosphorsäure, einer Substanz, die äusserst passend zu unseren Zwecken war, und ohne Zweifel geeignet ist, bei derartigen Untersuchungen die wichtigsten Dienste zu leisten.

Ceten. Destillirt man zu wiederholten Malen Aethal mit reiner und fein geriebener Phosphorsäure, so enthält man eine ölartige Verbindung, die weit flüchtiger als das Aethal ist. Ihre Analyse gab folgende Resultate:

0,403 Substanz gaben 1,413 Kohlensäure und 0,514 Wasser, das heisst:

Kohlenstoff .	85,3
Wasserstoff .	14,1
	99,4

woraus zur Genüge hervorging, dass wir es mit einem Kohlenwasserstoff zu thun hatten.

Um diese Verbindung zu erhalten, muss die Phosphorsäure rein, und frei von allen Basen sein; die im Handel vorkommende Säure gab uns nur sehr unbefriedigende Resultate. Destillirt man indessen das Aethal zwei oder drei Mal mit dieser im Handel vorkommenden und fein gepülverten Phosphorsäure, so kann man ihm eine gewisse Menge Wasser entziehen.

In allen Fällen jedoch, wo man sich den neuen Kohlenwasserstoff rein verschaffen will, muss man seine Zuflucht zu wasserfreier Phosphorsäure nehmen; und man erhält eben auch ein sehr reines Product, wenn man die bei der Destillation mit gewöhnlicher Phosphorsäure gewonnenen Producte ein oder zwei Mal noch mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt. Die Zusammensetzung desselben war folgende:

0,353 Substanz gaben 0,153 Wasser und 1,100 Kohlensäure, diess ist:

Kohlenstoff .	86,2
Wasserstoff .	14,2
	100,4

was mit der Formel des ölbildenden Gases und der des Methylens, oder besser noch mit folgender Formel übereinstimmt:

C_{64} *) .	2448,4	85,9
H_{64} .	400,0	14,1
	2848,4	100,0

woraus, wie wir es auch vermuthet hatten, die unbestrittene Existenz eines mit dem ölbildenden Gase isomerischen, jedoch hinsichtlich des Condensationszustandes ganz verschiedenen **) Kohlenwasserstoffs hervorgeht.

Denn nach der Dichtigkeit seines Dampfes muss man ihn als aus 16 Vol. Kohlenstoff und 16 Vol. Wasserstoff, die zu einem einzigen Volumen verdichtet sind, zusammengesetzt betrachten. Also entspricht jedes Atom 4 Vol., ganz so, wie man es bei dem Methylen, dem ölbildenden Gase, dem Naphtalin, der Base des künstlichen Kampfers gefunden hat. Folgendes sind die hierbei beobachteten Resultate:

Gewichtsüberschuss des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten . . . . . 0,510 Gr.

Capacität des Ballons . . .	171, Cub.-Cent.
Temperatur des Dampfes. . .	337°
Barometerstand	0,762
Temperatur der Luft . . .	20°,
Luftrückstand	9,9 Cub.-Cent.
Gewicht eines Liters .	10,491
Dichtigkeit	8,007

der Berechnung nach würde die Dichtigkeit ausgedrückt werden durch:

64 Vol. Kohlenstoff .	26,982
64 - Wasserstoff .	4,403
	$\frac{31,385}{4} = 7,846$

Das heisst, die Dichtigkeit dieses neuen Körpers ist sechzehn Mal grösser, als die des Methylens, acht Mal grösser, als die des ölbildenden Gases u. s. w.

Diesem neuen Körper geben wir den Namen *Cetēn*, der von dem bekannten Sperma ceti und Cetin, Benennungen, welche in die chemische Nomenclatur übergegangen sind, entlehnt ist.

*) Man muss sich hierbei erinnern, dass Dumas das Kohlenstoffatom nur halb so gross als die übrigen Chemiker annimmt. d. H.

**) Also polymerischen nach Berzelius. d. H.

Das Ceten ist flüssig, farblos, ölartig und fleckt auf pier; es siedet bei 275⁰ und destillirt ohne Veränderung wir müssen jedoch hinzufügen, dass wir diesen Siedepunct ganz genau bestimmt haben. Es ist ferner unlöslich in ser, sehr löslich dagegen in Alkohol oder Aether, und Wirkung auf die Reactionspapiere. Einen eigenthümliche schmack hat es nicht. Entzündet, brennt es wie die fetten mit einer sehr rein weissen Flamme.

Die Natur dieses Körpers, so wie seine sämmtlichen genschaften berechtigen zu der Vermuthung, dass er zweckmässig bei feinen Uhren sein würde, da er ein Körper ist, der bei den Temperaturen der Atmosphäre flüchtig ist, nicht fest wird und unveränderlich an der Lu

Obschon die Phosphorsäure uns den gesuchten Kohlen serstoff geliefert hatte, so würden wir doch nicht die Natu Aethals als bekannt angesehen haben, wenn wir uns nich Erscheinungen anderer Art hätten stützen können. Den Phosphorsäure konnte genau genommen die Bildung von ser bedingt haben, statt sich darauf zu beschränken, alles bildete Wasser abzuscheiden.

Wir suchten demnach uns die dem Aether entsprec Verbindung des Ceten's zu verschaffen, allein es gelang nicht, sie isolirt darzustellen, wenngleich wir sie, wie sehen wird, gebildet hatten.

Obschon man übrigens vermuthen könnte, die Phos säure entziehe dem Aethal sein erstes Atom Wasser lei als das zweite, so wird man doch zugeben müssen, dass Aethal, sein Aether und das Ceten, welche sich in allen hältnissen mischen, nur verwickelte Gemenge darbieten, so man kein anderes Scheidungsmittel, als eine geschickt gel Destillation haben wird. Die Erhöhung des Siedepunctes d Körper, die kleine Menge, auf die man beschränkt ist, ma diese Art von Untersuchungen durchaus zwecklos.

Schwefelcetensäure. Wenn es uns nicht gelang, das nohydrat des Cetens isolirt zu erhalten, so konnten wir doch wenigstens eine Verbindung verschaffen, die ihr nac Meinung einiger Chemiker analog ist, und die in jedem eben so sehr, wenn nicht noch entscheidender für die Th ist; es ist diess die der Schwefelweinsäure analoge Verbin

Bereitung dieses Körpers ist sehr leicht, allein seine Reing so schwierig, dass wir über das Resultat unserer ersten ysen sehr in Zweifel gewesen sein würden, wenn wir uns von einer Theorie hätten leiten lassen, die uns auch endzu einem befriedigenden Resultate geführt hat.

Wird das Aethal in der Kälte mit gewöhnlicher Schweure zusammengebracht, so wirkt sie nicht darauf; erhitzt jedoch die Masse im Wasserbade, und rührt sie dabei oft so verbinden sich die beiden Körper, und es bildet sich vefelcetensäure.

Löst man das rohe Product in Alkohol auf, und sättigt es Kali, das gleichfa's in Alkohol gelöst ist, so bildet sich vefelsaures Kali, das sich zu Boden setzt, und schwefelnsaures Kali, das so wie das etwa überschüssige Aethal st bleibt.

Wird die Flüssigkeit filtrirt und abgedampft, so krystalli- daraus jenes Salz. Durch Wiederauflösen desselben in abtem Alkohol, scheidet man die noch vorhandenen Spuren schwefelsaurem Kali ab, dunstet alsdann den Alkohol ab, lässt zum zweiten Male krystallisiren.

Das neue Product enthält schwefelcetensaures Kali und Ae-; schüttelt man es nun mit Aether und wäscht es auch dain der Kälte auf einem Filter aus, so nimmt dieser alles in enthaltene Aethal zugleich mit etwas schwefelcetensau- Kali weg, und lässt letzteres rein zurück. Diess ist dann Salz aus perlmutterglänzenden Blättchen gebildet, das vollmen weiss ist.

Folgendes sind die Resultate der Analyse desselben:

I. Wurden 0,200 schwefelcetensaures Salz in einer klei- Platinschale erhitzt, so verbrannten sie und liessen einen wammartigen graulichen Rückstand von schwefelsaurem Kali, lcher bis zum Rothglühen erhitzt, rein weiss wurde, und 48 wog 0,284 desselben Salzes gaben 0,552 Kohlensäure 0,237 Wasser.

II. 0,200 einer anderen Menge hinterliessen beim Vernnen 0,048 schwefelsaures Kali.

III. 0,300 eines dritten Salzes hinterliessen beim Vernnen 0,072 schwefelsaures Kali.

0,383 desselben Salzes lieferten 0,735 Kohlensäure und 0,315 Wasser.

Wurden 0,500 von eben diesem Salze mit 2 Gr. Salpeter und 2 Gr. kohlensaurem Natron geschmolzen, so gaben sie nach dem Sättigen des Rückstandes mit Salpetersäure, und Fällen mit Chlorbaryum 0,346 schwefelsauren Baryt.

Wurde dieser letztere Versuch mit einer anderen Probe wiederholt, so erhielten wir genau das nämliche Resultat.

Stellt man die Zahlen der ersten und dritten Analyse zusammen, so erhält man folgende Resultate:

	I.	III.
Schwefelsaures Kali .	24,0	24,0
Schwefelsäure . .	-	11,7
Kohlenstoff . . .	53,8	53,1
Wasserstoff . . .	9,2	9,1
Sauerstoff . . .	-	2,1
		100,0.

Da uns die Uebereinstimmung der Resultate hinlänglich schien, dieses Salz für rein zu halten, so berechneten wir die Zusammensetzung des schwefelcetensauren Kali's, um sie mit dieser Analyse zu vergleichen.

Nach der Bildung des Salzes selbst zu urtheilen, durfte es kein Krystallisationswasser enthalten, ein Umstand, der uns bestimmte, es zuerst nach der Formel SO_3, $KO + SO_3$, C_{64} $H_{64} + H_2$ O zu berechnen, welche uns folgende Resultate gab:

64 At.	Kohlenstoff . .	2448	53,7
66 -	Wasserstoff . .	412	9,0
1 -	schwefelsaures Kali	1090	23,9
1 -	Schwefelsäure .	501	11,0
1 -	Sauerstoff . .	100	2,4
		4551.	100,0.

Die Resultate der Analyse und die der Berechnung sind so übereinstimmend, dass man die Richtigkeit der angenommenen Formel nicht in Zweifel ziehen kann.

Die Existenz des Cetens und die der Schwefelcetensäure bestätigten schon hinreichend die von uns angenommene Theorie; allein wir wollten sie in allen ihren wesentlichen Folgerungen verfolgen, und beabsichtigten nachdem wir die dem Alkohol, dem Doppeltkohlenwasserstoff und der Schwefelweinsäure ent-

sprechenden Körper dargestellt hatten, eine Verbindung von der Classe der wasserfreien Aetherarten, nämlich derjenigen, welche die Wasserstoffsäuren bilden, zu erhalten.

Chlorwasserstoffsaures Ceten. Unter den Reactionen, welche uns von der Beschaffenheit zu sein schienen, ein Product dieser Art zu bilden, zog zuerst die des Phosphorchlorids auf das Aethal, in Folge seiner kräftigen Einwirkung und seiner Zweckmässigkeit unsere Aufmerksamkeit auf sich.

Mischt man in einer Retorte gleiche Volumina Aethal und Chlorphospor, die beide möglichst zerkleint sind, so findet bald lebhafte Einwirkung Statt, die beiden Körper schmelzen, erhitzen sich, kommen ins Sieden und es entbindet sich eine grosse Menge Chlorwasserstoffsäure. Erhitzt man dann die Retorte, so erhält man zuerst Phosphorchlorür, dann Phosphorchlorid und zuletzt chlorwasserstoffsaures Ceten. In der Retorte bleibt Phosphorsäure und wahrscheinlich auch Phosphorcetensäure zurück.

Es ist gut, das Product dieser Destillation noch ein Mal mit ein wenig Phosphorchlorid zu destilliren.

Die so erhaltene Substanz behandelt man mit kaltem Wasser, welches die darin enthaltenen Verbindungen des Phosphors mit dem Chlor zersetzt. Das ölartige Product, welches sich dabei ausscheidet, hält indessen immer noch etwas zurück, und man trennt es hiervon, indem man es mit fünf oder sechs Mal erneuertem Wasser sieden lässt.

Man trocknet es alsdann im luftleeren Raume bei einer mässigen Temperatur von 120° ungefähr.

Ungeachtet dieser wiederholten Operationen, enthält es immer noch Spuren von freier Salzsäure, welche man ihm nur dadurch entziehen kann, dass man es über einer sehr kleinen Menge von frisch bereitetem und gelöschtem Kalk destillirt.

So behandelt, gab dieses Product bei der Analyse folgende Resultate:

0,403 Substanz gaben 1,083 Kohlensäure und 0,445 Wasser,
0,285 derselben Substanz durch glühenden Kalk zersetzt, gaben 0,155 Chlorsilber.

Diese Resultate geben also:

Kohlenstoff . . .	74,3
Wasserstoff . . .	12,2
Chlor	13,0
	99,5.

Diess scheint ziemlich gut mit der Formel des chlorwasserstoffsauren Cetens übereinzustimmen, welche in der That gegeben haben würde:

C_{64} . . .	2448	74,1
H_{66} . . .	412	12,4
Cl_2 . . .	442	13,5
	3302	100,0.

Da es indessen gewöhnlich bei den organischen Analysen der Fall ist, dass der Wasserstoff bei dem Versuche etwas höher, als bei der Berechnung ausfällt, und hier das Umgekehrte eintrat, so wurde eine neue Menge der Substanz bereitet und mit der grössten Sorgfalt analysirt. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

0,400 gaben 1,065 Säure und 0,444 Wasser,

0,601 derselben Substanz gaben 0,335 Chlorsilber.

Diess ist in 100 Theilen:

Kohlenstoff . . .	73,67
Wasserstoff . . .	12,32
Chlor	13,70
	99,69.

Und obschon der Wasserstoffgehalt immer noch etwas zu niedrig ist, so scheint es doch schwer, dieser Verbindung eine von der vorigen verschiedene Formel zu geben.

Wir versuchten ferner jodwasserstoffsaures Ceten zu bilden, allein ungeachtet aller angewandten Mühe, war es uns doch unmöglich, ein bestimmtes Product zu erhalten. Um es darzustellen, destillirten wir eine Mengung von Aethal, Jod und Phosphor. Die Reaction war sehr lebhaft, und lieferte oft ein Oel, oft aber auch ein Product, welches am Ende der Operation Wachsconsistenz annahm.

Andere Verbindungen versuchten wir nicht darzustellen, und obschon wir das Aethal der Einwirkung von Salpetersäure und von Chlor unterworfen hatten, so boten uns die erhaltenen Resultate doch nicht Bestimmtes genug dar, um ihrer hier Erwähnung zu thun.

Wallrath. Die wirkliche Natur des durch die vortreffli

schen Beobachtungen von Chevreul schon so bekannten Wallraths, kann auf ziemlich einfache Weise, mittelst der Zahlen, die sie liefern, und der Kenntniss des Cetens ausgedrückt werden.

Herr Chevreul hat das Wallrath analysirt und es zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff . . .	81,6
Wasserstoff . . .	12,8
Sauerstoff	5,6
	100,0.

Nähme man an, dass diese Zusammensetzung sich ausdrücken lässt durch:

472 At. Kohlenstoff . .	18058	81,2
445 - Wasserstoff . .	2781	12,5
14 - Sauerstoff . .	1400	6,3
	22239	100,0,

so würde man ohne Zweifel die an die Einfachheit der unorganischen Formeln gewöhnten Chemiker, und selbst die, die sich mit der organischen Analyse beschäftigen, gewaltig in Erstaunen setzen. Wenn man sich solcher Formeln bedient, geschieht diess mehr, um ihre Wahrheit darzuthun, und die elementare Zusammensetzung, welche allein niemals hinreicht, die rationelle Formel des Körpers zu geben, hat so wenig Gewicht in solchem Falle, dass man zwanzig einfachere Formeln als die angegebene finden würde, die auch gut oder besser noch als jene mit der Elementarzusammensetzung des Wallraths übereinstimmen.

Deshalb beeilen wir uns anzugeben, dass unsre Formel eben so wenig aus der Elementarzusammensetzung dieses Products, sondern nur aus folgenden Betrachtungen hervorgegangen ist.

Das Wallrath würde ein Aether mit doppelter Säure sein, oder mit andern Worten, eine Verbindung von margarinsaurem und oleinsaurem Ceten, die folgende Formel haben würde:

$$2(C_{70} H_{65} O_3, C_{64} H_{64} H_2 O) + C_{140} H_{117} O_5, C_{64} H_{64}, H_2 O$$

oder wenn man die gemeinschaftlichen Elemente zusammenstellt:

$$C_{472} H_{445} O_{14}.$$

Demnach würde das Wallrath nach dieser rationellen Formel enthalten:

2 At. Margarinsäure . .	6768
1 - Oleinsäure	6587
3 - Ceten	8544
3 - Wasser	337
	22236.

Und es würde bei seiner Verseifung wasserhaltige Säuren und Aethal liefern müssen, wenn man folgende Mengen Wasser annimmt, die sich mit jedem seiner Elemente verbänden.

2 At. Margarinsäure	6768 + 2 At. Wasser		225
1 - Oleinsäure	6587 + 2 - -		225
3 - Ceten	8544		
3 - Wasser	337 + 3 - -		337
	22236		787.

Woraus folgt, dass 100 Th. Wallrath beim Verseifen 3,5 Wasser binden und 103,5 Aethal oder wasserhaltige fette Säuren würden geben müssen. Herr Chevreul sammelte diese verschiedenen Producte der Verseifung, und erhielt 101,6. Ohne der Formel, auf die unsre Berechnung sich gründet, zu widersprechen, kann doch dieses Resultat nicht zur Bestätigung derselben dienen. Aber wir sehen zugleich, dass 100 Th. Wallrath beim Verseifen 41,6 Aethal liefern müssen; Herr Chevreul erhielt 40,6, ein zu unbedeutender Unterschied, wenn es sich um Producte wie die vorliegenden handelt. 100 Th. Wallrath müssen ferner 61,9 wasserhaltige Säuren liefern; Herr Chevreul erhielt deren 60,9, was einen ähnlichen Verlust, wie bei dem Aethal verräth.

Endlich giebt uns die Formel noch an, dass sich 6993 Margarinsäure auf 6812 Oleinsäure, beide im wasserhaltigen Zustande, bilden müssen. Um diese Angabe zu bestätigen, genügt schon eine blosse Schmelzung des Gemenges. Nach Herrn Chevreul erfolgt diese bei 45° C., was einer Mischung von Margarin- und Oleinsäure in dem Verhältniss von 70,65 statt 70,68, wie es die Formel giebt, entspricht. Nimmt man endlich einen Fehler von einem halben Grade hinsichtlich dieses Schmelzpunctes an, so würden die Verhältnisse gleich werden, und es ist allen Chemikern wohl bekannt, wie schwierig der Schmelzpunct der fetten Körper zu bestimmen ist.

Es liefert also das Wallrath, um uns auf entscheidende Thatsachen zu beschränken, bei seiner Verseifung Aethal, Olein- und Margarinsäure, beide im wasserhaltigen Zustande, ohne ein anderes Product.

100 Th. Wallrath bilden		40,6 Aethal
	60,9 bei 45° schmelzb. Säuren, d. hiernach enthalt.	31,6 Margarins.
		29,3 Oleinsäure
		101,5.

Während man nach der einfachen Formel, die wir oben angegeben haben, beinahe die nämlichen Zahlen, wie man aus Folgendem ersieht, erhalten würde:

100 Th. Wallrath bilden		41,6 Aethal
	61,9 Säure, die enthalten	31,4 Margarins.
		30,5 Oleinsäure.

Man würde unserer Meinung nach vergeblich versuchen, diese Zahlen durch eine von der unsrigen verschiedene Formel auszudrücken, und man muss wohl die Existenz einer Verbindung aus 931 Atomen, nämlich 472 At. Kohlenstoff, 445 At. Wasserstoff und 14 At. Sauerstoff annehmen. Eigenthümliche Verhältnisse, die den Chemiker zur Verzweiflung bringen könnten, wenn die Aethertheorie nicht den Schlüssel dazu lieferte.

Bei dieser Gelegenheit möge die Bemerkung erlaubt sein, dass es sehr befremdend sein würde, wenn man in dem Wallrath keine präexistirende Anordnung annähme, wonach die es bildenden Atome genau in den Verhältnissen gruppirt wären, um ein Atom der aus 931 Elementaratomen bestehenden Verbindung zu bilden.

Einmal übrigens angenommen, dass das Wallrath aus 472 At. Kohlenstoff, 445 At. Wasserstoff und 14 At. Sauerstoff besteht, so kann man wählen zwischen diesem ersten Ausdrucke und folgendem rationellen:

2 At. Margarinsäure	2 At. margarinsaures Ceten	1 At. Wallrath.
2 – Ceten		
2 – Wasser		
1 – Oleinsäure	1 At. oleinsaures Ceten	
1 – Ceten		
1 – Wasser		

Wenn diese Tabelle auch nicht dem wirklichen Molecularzustande des Wallraths entspricht, so muss man doch wenigstens zugeben, dass alle Wahrscheinlichkeit zu ihrem Gunsten spricht.

Die einzige Schwierigkeit, die man hierbei bemerkt, besteht darin, dass das neutrale margarinsaure Ceten darin mit doppelt oleinsaurem Ceten vereinigt vorkommt. Diese Schwierigkeit würde verschwinden, wenn man annähme, dass die Oleinsäure, wie die Phosphorsäure, in verschiedenen Modifica-

tionen vorkommen könnte. Das neutrale, oleinsaure Ceten, welches man hier annimmt, würde den neutralen pyrophosphorsauren Salzen entsprechen, während die gewöhnlichen oleisauren Salze andrerseits den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen entsprechen.

Sei dem wie ihm wolle, so sind nach den Producten, die Herr Chevreul daraus erhalten hat, in dem Wallrath zwei Atome Margarinsäure und ein Atom Oleinsäure enthalten, die im Stande sind zusammen vier Atome Basis zu sättigen. Nun aber sind nur 3 Atome Ceten vorhanden, daher muss das Wallrath ein saures Salz oder eine andere Modification der Oleinsäure enthalten. Diese Bemerkung wird bei der Streitfrage über Eigenschaften und Zusammensetzung der fetten Körper von Nutzen werden können.

In der That trägt sie dazu bei, die Verseifung in eine Classe von Thatsachen zu rangiren, wo man zu gleicher Zeit eine Reaction haben würde, analog der eines Aethers, der sich durch ein Alkali zersetzt haben würde, und auch eine solche, die der analog ist, welche Herr Graham bei überschüssigen Basen und der Pyro- und Metaphosphorsäure aufgefunden hat.

Demnach würde bei der Verseifung des Wallraths nicht allein die Oleinsäure frei werden, sondern sie würde sich auch auf die Art verändern, dass, während sie in dem fetten Körper nur mit einem einzigen Atome Basis verbunden wäre, sie isolirt von dem fetten Körper, deren zweie aufzunehmen im Stande wäre. Man wird beim Durchlesen dieser Abhandlung nicht umhin können, sich über die uns aufgestossenen Schwierigkeiten zu verwundern, wo es darauf ankam, aus dem Aethal alle Verbindungen des Cetens darzustellen.

Diese Schwierigkeit rührt von allgemeinen Ursachen her. Gleichwie das ölbildende Gas sich weniger leicht verbindet, und weniger beständige Verbindungen als das Methylen liefert; so liefert auch das Ceten weniger beständige Verbindungen, und bildet sie weit schwieriger, als das ölbildende Gas. Man kann also annehmen, dass in der merkwürdigen Reihe, welche durch folgende vier Körper gebildet wird:

$C_4\ H_4$	Methylen	1
$C_8\ H_8$	ölbildendes Gas	2
$C_{16}\ H_{16}$	vierfacher Kohlenwasserstoff .	4
$C_{64}\ H_{64}$	Ceten	16

die Condensation sich in dem Maasse vermehrt, als die Beständigkeit und Verwandtschaft abnimmt. Dagegen steigt in dem Maasse, als die Condensation zunimmt, der Siedepunct sowohl in diesen Körpern, als auch denen, die aus ihnen gebildet sind, wie man diess leicht aus folgendem Beispiele sehen wird:

Holzgeist siedet bei		66°
Alkohol	- -	79°
Aethal	- -	ungefähr 400°,

welche dieselben allgemeinen Verhältnisse zeigen, wie:

chlorwasserstoffsaures Methylen gasförmig
Chlorwasserstoffäther siedet bei 11°
chlorwasserstoffsaures Ceten siedet bei 300° ungefähr.

Je mehr wir diese isomerischen (polymerischen) Kohlenwasserstoffe untersuchen, desto mehr werden wir überzeugt, dass sie im höchsten Grade der Aufmerksamkeit des Physikers würdig sind; der die Verhältnisse zu entschleiern sucht, welche die Körper nach ihren Moleculareigenschaften verbinden.

V.

Beiträge zur Kenntniss der weinigen Gährung amylonhaltiger Substanzen,

von

H. Ch. Creuzburg.

Mit Zeichnungen auf Tab. I.

Die Ausbeute an Weingeist aus amylonhaltigen Substanzen wird vergrössert, wenn während des Gährungsprocesses derselben Gerbestoff in Mitwirkung kommt.

Die ersten Fingerzeige zu der Wahrnehmung, dass der Gerbestoff nicht ohne vortheilhaften Einfluss auf gährende Branntweinmaische sein müsse, gaben *Gährbotticke aus Eichenholz,* bei deren zufälliger Anwendung man anfangs, so lange sie noch neu waren, resp. noch Gerbestoff enthielten, eine aussergewöhnlich grosse Ausbeute an Branntwein bemerkt haben wollte; desgleichen auch, wenn man der Branntweinmaische gerbstoffhaltige Substanzen direct zusetzte.

Das Problem, ob, und in wie weit diese angeblichen Er-

fahrungen begründet seien, und im Bestätigungsfall, welches die vortheilhafteste Methode sei, die gerbstoffhaltigen Vegetabilien in der Branntweinbrennerei zu benutzen; diess war bekanntlich vor einigen Jahren der Gegenstand einer, von dem Verein zur Beförderung des Gewerbswesens in Preussen gestellten Preisaufgabe. Ich bekenne, dass diese Preisaufgabe es war, welcher vorliegende Abhandlung ihre Existenz verdankt, doch muss ich hinzusetzen, dass meine Abhandlung als Preisschrift nicht in Concurrenz kam.

Zur Lösung der resp. Aufgabe waren praktische Versuche im Grossen nöthig, allein die Apparate dazu fehlten mir. Ich bemühte mich daher in Prag, meinem damaligen Aufenthaltsort, einen Destillateur ausfindig zu machen, welcher sich bereit finden würde, die projectirten Versuche in seinem Geschäft unter meiner Leitung gelegentlich zu veranstalten. Meine diessfalsigen Anträge aber wurden von den Brennereibesitzern mit Misstrauen aufgenommen, und einige derselben glaubten sogar, ich habe bei meinem Vorhaben mit ihnen etwas Arges im Sinne, indem sie von Giftmischerei oder etwas dergleichen träumten. Genug, meine Bemühungen, die nöthigen Versuche im Grossen auszuführen, waren bis jetzt vergeblich.

Ich entschloss mich daher vorläufig zu Versuchen im Kleinen, obgleich ich mir bekennen musste, dass in dieser Sache nur Resultate von Versuchen im *Grossen* schlagend entscheiden würden.

Meine Versuche im Kleinen waren jedoch nicht ohne lohnenden Erfolg, wie wir unten sehen werden. Die Glasgefässe worin die Versuche angestellt wurden, boten den Vortheil, die Gährung Schritt vor Schritt mit dem Auge verfolgen zu können.

Erster Versuch. Zwei in Absicht auf Rauminhalt, Höhe und Weite gleichförmige, mit A und B bezeichnete, grosse Zukkergläser dienten als Gährgefässe bei den Doppelversuchen. In jedes der beiden Gefässe wurden 4 Pfund durch Dampf gargekochte geriebene Kartoffeln zuerst mit 5 Pfund heissem, dann mit 5 Pfund kaltem Wasser zur Maische angemacht. Doch erhielt die Maische in B noch besonders ein Decoct aus $1\frac{1}{2}$ Loth Eichenrinde beigemischt. Das Gewicht des Decocts wurde von dem des (für B) bestimmten Wassers abgezogen.

Nachdem der Inhalt beider Gläser bis zu 18° R. abge-

kühlt war, wurde den beiden Maischen je $3\frac{1}{2}$ Loth dünne Oberbierhefe beigemischt, und nun beide Gläser bei einer äusseren Temperatur von 17° R. neben einander hingestellt.

Nach Verlauf einiger Stunden zeigten sich in A kleine Bläschengruppen, welche das Beginnen der Fermentation anzeigten. Erst ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden nachher zeigten sich dieselben Phänomene auch in B.

Der Rand beider Gährgefässe wurde jetzt mit etwas Stärkekleister bestrichen, und dieselben mit starkem Schreibpapier verbunden. Diese Tecturen wurden mit zwei Nadelstichen verletzt.

Schon in der achten Stunde kam die Maische in A in allgemeine Gährung, indem sich daraus eine Menge Gasblasen entwikkelten, welche den grössten Theil der Kartoffelmasse mit sich in die Höhe hoben. Der Inhalt von B kam erst in der zehnten Stunde nach dem Hefengeben bis zu diesem Gährungsgrade; doch war die Bewegung und Gasentwickelung der Masse nicht so stark, als bei A, aber mehr schleimige und hefenartige Theile schienen bei B mit auf die Oberfläche getrieben zu werden.

Dieser höchste Gährungsgrad hatte eine Dauer von ungefähr fünf Stunden, dann wurde die Gährung in A und B ruhiger. Während der nun eingetretenen Nacht blieben beide Gährungsflüssigkeiten sich selbst überlassen.

Bis zum andern Morgen war die Temperatur des Zimmers bis zu 14° R. herabgesunken; die Maische in A war ausgegohren, denn die festen Theile derselben waren zu Boden gesunken, und eine halbklare, opalisirende Flüssigkeit stand obenauf.

Der Inhalt von B war aber noch nicht ganz ausgegohren, die festen Theile waren noch nicht alle zu Boden gefallen.

Deshalb wurde die weingahre Flüssigkeit in A einstweilen aus einer sehr kleinen Destillirblase, welche gut lutirt war, abdestillirt. Das Destillat wurde in einer kleinen Vorlage, unter beständigem Abkühlen mit kaltem Wasser aufgefangen, und dann sogleich aus einer kleinen Glasretorte über der Weingeistlampe rectificirt. Vier Stunden nach Beendigung der Gährung in A zeigten sich auch in B die Phänomene der vollendeten Gährung, und die Flüssigkeit wurde nun aus derselben Blase, mit gleicher Accuratesse abdestillirt, und in derselben Vorlage,

unter beständiger Abkühlung das Destillat aufgefangen, hierauf wie bei A aus einer Glasretorte über der Lampe rectificirt.

Ausbeute-Resultat:

Bei A absolut. Gewicht des rectif. Destillats $6^1/_2$ Loth
spec. Gewicht desselben bei 14⁰ R. 0,976.
Bei B absolut. Gewicht des rectif. Destillats 10 Loth
spec. Gewicht desselben 0,985.

Differenz: 8 Gran absoluten Alkohols zu Gunsten des Versuches B (insofern ein Alkohol von 0,976 spec. Gew. 18 p. C., und einer desgleichen von 0,985 spec. Gew., 12 p. C. an absolutem Alkohol enthält).

Zweiter Versuch. Es war diess zwar nur eine Wiederholung des vorhergehenden Doppelversuchs, aber das Resultat desselben bringt einige neue Erscheinungen mit sich, welche von besonderem Interesse sind, so dass dieser Wiederholungsversuch als ein besonderer aufgeführt werden muss.

Unerhebliche Verschiedenheiten abgerechnet, waren die Erscheinungen der Gährungsmetamorphose bei diesem wiederholten Versuch bis gegen das Ende ganz dieselben, wie bei dem vorigen. A begann die Gährung früher als B und gährtel ebhafter. Bei B dauerte die Gährung 5 Stunden länger als bei A. Der Zufall führte mich aber jetzt auf eine neue Erscheinung. In A waren alle Zeichen vollendeter Gährung vorhanden. Gehindert, die Destillation damit sogleich vorzunehmen, und befürchtend, die Flüssigkeit möchte, bis diess geschehen konnte, einen Schritt in die Essiggährung thun, hatte ich es für rathsam gehalten, dieselbe in eine Glasflasche mit enger Mündung umzufüllen, worin sie mit schwach aufgedrücktem Stöpsel einstweilen bei einer Temperatur von 11⁰ R. stehen blieb.

Durch dieses Umfüllen kamen die hefigen und andern festen Theile der Maische wieder in allgemeine Berührung mit der weingahren hellen Flüssigkeit. In Folge dessen fand ich dieselbe nach etwa 3 Stunden in voller Bewegung; eine Menge Gasblasen durchdrängten von unten nach oben die Masse, und hoben die meisten festen Theile mit sich in die Höhe. Eine neue Gährung begann, und die Maische gohr wieder unter der Decke. Es dauerte diese Nachgährung etwa 6 Stunden, dann liess die Gasentwickelung nach, und die festen Theile fielen *allmählig* wieder zu Boden.

Unterdessen war der Inhalt von B auch ausgegohren. Um mit die, bei A bewirkte, Nachgährung zu versuchen, füllte ı die Flüssigkeit ebenfalls in eine Flasche mit enger Münng. Es trat zwar auch hier eine Nachgährung ein, allein ›selbe war nicht so lebhaft als bei A, und die Gasentwickeng war namentlich hier nicht so frequent, als dass dadurch le festen Theile der Maische mit in die Höhe gerissen wurm. Die Gasentwickelung verminderte sich bald. A hatte unɔfähr neun Stunden nachgegohren; B kaum 3 Stunden. Beide lüssigkeiten wurden mit der nämlichen Behutsamkeit und in ›nselben Apparaten, wie beim ersten Versuch, abdestillirt und ›ctificirt.

Ausbeute-Resultat:

Bei A absolut. Gewicht des rectif. Destillats $6^3/_4$ Loth
spec. Gewicht desselben 0,971;
bei B absolut. Gewicht des rectif. Destillats $7^1/_2$ Loth
spec. Gewicht desselben 0,974.

Wenn nun der Weingeist oder Branntwein von 0,971 spec. Gew. p. C., und jener von 0,974 spec. Gew. 19 p. C. an absolutem kohol enthält, so ergiebt sich aus dem absoluten Gewicht beir, dass die Ausbeute an absolutem Alkohol in diesem Verch bis auf 2 Gran zu Gunsten des Versuchs B, ganz gleich. Im Vergleich mit dem vorhergehenden Versuch findet man er bei diesem Wiederholungsversuch eine auffallende Mehrsbeute an absolutem Alkohol, nämlich:

bei A ein plus von 60 Gran und
- B - - - 54 Gran.

Wer wird es leugnen wollen, dass das Resultat dieser Verche im Kleinen, da man mit einem flüchtigen Körper zu thun t, und deshalb Verluste unvermeidlich sind, ein *sehr relatives*. Der relative Verlust trifft aber doch verhältnissmässig mehr er weniger den einen wie den andern Versuch, wenn aufmerkm operirt wird. Wenn aber die relativen Verluste bei den Combina›nsversuchen nicht sehr stark differiren, so werden auch die ›mbinationsverhältnisse in ihrem Resultat nicht sehr stark abweien. Im Allgemeinen kann gleichwohl das Resultat solcher ersuche im Kleinen, auch wenn sie mit der grössten Genauigit ausgeführt werden, keineswegs eher als gültig angenom-

men werden, als bis dieselben durch den Versuch als richtig bestätigt werden.

Aber eine so grosse Differenz in der Mehrausbeute, wie sie in vorliegendem Fall, bei dem zweiten Versuch im Vergleich mit dem ersten Versuch, sich ergeben hat, diess kann unmöglich ein Zufall sein; wir können zuversichtlich annehmen, dass die bei dem letzten Versuch Statt gehabte *Nachgährung* der Maische eine vollständigere Aufschliessung der Gährungssubstanz, und somit eine vollkommnere Gährung bewirkt hat, welcher die grössere Alkoholausbeute zu verdanken sein wird, und es lässt sich mit ziemlicher Zuversicht erwarten, dass diese relative Mehrausbeute beim Versuch im Grossen sich bestätigen wird. (Siehe unten.)

Dritter Versuch. Um auszumitteln, in welchem Gewichtsverhältniss die gerbstoffhaltige Eichenrinde der Branntweinmaische am vortheilhaftesten zuzusetzen sei.

Zu diesem Behufe wurden die Gläser A und B wieder, wie vorher, mit einer Maische aus je 4 Pfund Kartoffeln und 3½ Loth Hefe beschickt. A erhielt aber ein aus einem Loth und B ein aus zwei Lothen bereitetes Eichenrindendecoct beigemischt; im Uebrigen wurde genau so verfahren, wie bei den ersten Versuchen. Ich will daher nur das Resultat dieser Versuche angeben. Dasselbe stimmte für den Versuch A; in B schien zu viel gerbstoffhaltige Substanz gegeben zu sein, welches gleichsam einen gewissen Grad von Hemmung des Gährungsactes zur Folge hatte. Die Nachgährung war bei A und B von geringem Belang, doch bei A lebhafter.

Aber der günstigere Versuch A, bei welchem ein Loth Eichenrinde angewendet wurde, gab doch eine etwas geringere Ausbeute als Versuch B bei den beiden vorhergehenden Versuchen, wo 1½ Loth Eichenrinde angewendet wurden.

Vierter Versuch. Das aus 2 Pfund Roggen (Secale) erhaltene Malz, welches nach dem Trocknen nur noch 1 Pfund 26 Loth betrug, wurde gröblich gestossen, mit 2 Pfund Roggenmehl vermischt, und die Mischung in zwei gleiche Theile getheilt, wovon jeder Theil wieder für sich in ein etwas kleineres Zuckerglas als bei den vorigen Versuchen, gegeben wurde. Nachdem jede Portion mit 4 Maassen (à 32 Unzen) kalten Wassers zu einem gleichförmigen Brei angerührt, und beide Glä-

ser, das eine mit A, das andere mit B bezeichnet waren, wurde in B $^1/_4$ Maass Eichenrindendecoct, aus 2 Lothen Eichenrinde durch $^1/_4$stündiges Kochen bereitet, eingerührt, hierauf A mit 4 Maass kochendem Wasser, und B mit $3^3/_4$ Maass desgleichen angebrüht.

Als die Flüssigkeiten bis zu 17° R. abgekühlt waren, wurde jedem Ansatz 2 Loth Oberbierhefe beigemischt. Die äussere Temperatur war 18° R.

Die Gährung begann in A nach $2^1/_2$ Stunden; in B nach etwa $3^1/_2$ Stunden. Wie bei den ersten Versuchen, so war auch hier der Gährungsprocess in B langsamer und ruhiger. Die höchste Gährungskrisis trat bei A in der 14ten Stunde, bei B in der 17ten Stunde ein. Die Gährung endigte bei A in der 26sten, bei B in der 30sten Stunde nach dem Hefengeben.

Um auch hier die Nachgährung zu versuchen, wurden beide weingahre Flüssigkeiten in Flaschen mit enger Mündung gefüllt, und die Stöpsel schwach aufgesetzt.

Die Nachgährung in A war aber unbedeutend, und in B noch geringer.

Destillation und Rectification beider Maischen mit der bisherigen Behutsamkeit ausgeführt, gaben folgendes Ausbeuteresultat:

Bei A,	absolut. Gew. des rectif. Destill.	19 Loth
	specif. Gew. desselben .	0,977;
Bei B,	absolut. Gew. des Destillats.	$16^7/_8$ Loth
	specif. Gew. desselben .	0,974.

Wenn ein Branntwein von 0,977 spec. Gewicht 17 Procent, und einer desgleichen von 0,974 spec. Gew. 19 Procent an absolutem Alkohol enthält, so wird sich, nach dem absoluten Gewicht der Ausbeute von A und B eine Differenz von 20 Gran, zu Gunsten des Versuches B, berechnen.

Leider konnten noch anderweitige Versuche zur Verfolgung der in Frage stehenden Aufgabe vorläufig nicht vorgenommen werden. Gerade vielleicht die interessantesten Versuche, nämlich anstatt Eichenrinde, *Eicheln,* so wie auch wilde *Kastanien* mit Schale der Maische beizusetzen, habe ich bis jetzt unterlassen; ich hatte anfangs daran nicht gleich gedacht, Bekanntlich geben die Eicheln und Kastanien, bei sonst gleichen Umständen, eine beiläufig vier Mal so grosse Ausbeute

an Alkohol als die Kartoffeln. Vermöge ihres Gerbestoffgehaltes würden dieselben ganz vorzugsweise geeignet sein als Zusatz zu der Kartoffel- oder Getreide-Branntweinmaische.

Einige, wegen zu bedeutenden Verlustes, misslungene Versuche abgerechnet, habe ich wegen Mangel an den nöthigen Einrichtungen keine weiteren Versuche im Kleinen angestellt.

Aus dem Resultat dieser Versuche, — wenn sie anders durch's Experiment im Grossen bestätigt werden (diess ist theilweise bereits geschehen, siehe unten) können aber, in Absicht auf die Wirkung des Gerbstoffs auf gährende Amylonsubstanzen folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

Die weinige Gährung amylonhaltiger Substanzen wird in einem gewissen Grade vervollkommnet, wenn sie mit gerbstoffhaltigen Substanzen vergesellschaftet ist.

Der Gerbstoff wirkt auf die durch Gährung zu zersetzenden Stärkmehlkügelchen gewissermaassen auflösend; — eine vollständigere Zersetzung des Stärkmehls, eine vollkommenere Gährung, ist die Folge hiervon.

Der Gerbstoff wirkt in Gesellschaft gährender Amylonsubstanz etwas gährungswidrig, ohne jedoch die Gährung selbst aufzuheben, wenn der Beisatz desselben in der Menge nicht zu gross ist.

Diese letzte Bewandtniss erlaubt für die technische Praxis eine Nutzanwendung, nämlich diese: dass man bei Zusatz gerbstoffhaltiger Substanzen zur Branntweinmaische, abgesehen von den übrigen Vortheilen, *bei höheren Temperaturen, z. B. zur Sommerszeit, arbeiten kann, ohne eine zu rasche, wilde Gährung, und einen zu schnellen Uebergang der Maische in saure Gährung befürchten zu dürfen.* — Jemehr aber beim Gährungsprocess, ohne Gefahr, die Anwendung einer höheren Temperatur zulässig ist, eine desto vollständigere Gährung muss erzielt werden, weil der chemische Process eine um so intensivere Einwirkung auf die zu zersetzenden Substanzen auszuüben vermag, jemehr derselbe durch Wärme begünstigt wird; die Theilchen werden dabei mehr ausgedehnt, und dadurch für die chemische Reaction empfänglicher gemacht.

Beweise von der intensiven Einwirkung des Gerbstoffs auf gährende Stärkmehlsubstanz.

Die chemische Reaction des Gerbestoffs (und der damit vergesellschafteten Gallussäure) auf gährende Stärkmehlsubstanzen ist in einem solchen Grade intensiv, dass dadurch nicht allein eine vollkommenere Aufschliessung der Stärkmehlkörnchen bewirkt wird, sondern dass, während der Gährungsmetamorphose, eisenbläuender Gerbstoff sammt Gallussäure eine chemische Zersetzung erleiden. Einige Prüfungen mit Reagentien, welche ich mit der weingahren Flüssigkeit B von dem ersten Versuch vornahm, geben, wie ich glaube, Belege hierfür.

Diese, vor der Gährung mit Eichenrindenabsud versehene, weingahre Flüssigkeit gab auf Zusatz von Eisenchlorid nicht eine schwarzblaue, sondern eine smaragdgrüne Farbenreaction. Um gewiss zu sein, dass nicht ein Hinterhalt von Weinsäure oder Essigsäure das Hervortreten des schwarzblauen Niederschlags verhindere, setzte ich etwas Kali hinzu, aber die zu erwartende Reaction erfolgte auch hierauf nicht. Gerbstoff sowohl als Gallussäure scheinen also, während der Gährung, vorliegenden Falles, in *eisengrünenden* Gerbstoff umgewandelt worden zu sein.

Nicht weniger interessant war die Reaction des *Jods* auf die gerbstoffhaltige weingahre Maische. Einige Tropfen Jodlösung bläuten zwar diese (nicht filtrirte) Flüssigkeit, aber schon nach wenigen Secunden verschwand die blaue Farbe wieder. Tröpfelte ich wieder von Neuem etwas Jodlösung hinzu, so kam die blaue Farbe wieder zum Vorschein, allein sie verschwand abermals, unter meinen Augen, binnen einer halben Minute. Zum dritten Mal tröpfelte ich Jodlösung hinzu: die blaue Farbe producirte sich wieder, und sie verschwand zum dritten Male wieder, — doch erst nach etwa 4 Stunden, während dem das Glas offen blieb.

Ich muss es zu meiner Beschämung gestehen, dass ich diese interessanten Untersuchungen mit dieser weingahren Maische nicht weiter verfolgt habe, aber es waren ausserordentliche Veranlassungen, welche es nothwendig machten, diese Arbeiten vorläufig liegen zu lassen; anderweitige dringende Arbeiten verhinderten mich immer, diesen Gegenstand wieder vorzunehmen, und so erscheint denn endlich diese Abhandlung

nach 1 ½ Jahren so unvollkommen, als sie es anfangs war, weil ich nicht weiss, wenn es mir möglich sein wird, die nöthigen Versuche fortzusetzen, um das zu Complettirende zu complettiren.

Die merkwürdige Reaction des Jods auf die weingahre gerbstoffhaltige Maische betreffend, — und namentlich, was bei dieser Erscheinung mit dem Jod vorgegangen sein möge, so muss ich gestehen, dass ich mich zu schwach fühle, darüber Erklärung zu geben. Dergleichen Gährungsflüssigkeiten, welche ausser Amylon, Gummi und vielleicht auch Zucker in ihrer Mischung haben, sind a priori unfähig, auf andere Körper eine Oxydation auszuüben; wohl aber sind sie sehr geschickt, *Desoxydationen* an oxydirten Körpern bisweilen zu bewirken, um sich selbst zu oxydiren. Da nun beim Jod, — insofern dasselbe bis jetzt nur als einfache Substanz bekannt ist, — keine Desoxydation in den Fall gesetzt werden kann, so bleibt vielleicht für das in Frage stehende Phänomen keine andere Erklärungsart, als die: dass mit dem Jod eine *Hydrogenation* vorgegangen sein müsse.

Mikroskopische Untersuchungen der Stärkmehlkügelchen vor und nach der weinigen Gährung.

Es war mir von grossem Interesse, zu erforschen, was denn eigentlich nach der wein. Gährung der stärkehaltigen Substanzen mit den Stärkmehlkügelchen, bezüglich ihrer mechanischen Veränderung, vorgegangen sein möge. Nichts Anderes als ein gutes Mikroskop konnte mir darüber Auskunft geben. Den rechten Mann, der mir diese Auskunft ertheilen konnte, sammt Mikroskop, hatte ich nahe an der Quelle, und zwar in der Person des Herrn A. J. C. Corda in Prag. Diesem, als Physiolog und durch eine Menge interessanter naturwissenschaftl. Zeichnungen rühmlichst bekannten Gelehrten danke ich, im Namen meiner und der Wissenschaft, auf das Wärmste für seine freundschaftliche Bereitwilligkeit, mit welcher er mir die beigefügten Zeichnungen ausführte.

Das vortreffliche Mikroskop des Herrn Corda (von 12 pariser Zoll Sehweite, aus der Pistor- und Schick'schen Werkstätte in Berlin) hat bekanntlich durch

Corda schon viele, der Naturwissenschaft interessante Entdeckungen geliefert.

Die Zeichnungen auf Tab. I., welche ich der Güte des Herrn Corda verdanke, sind nach zweierlei Vergrösserungen. Die mit a bezeichneten nach einer schwächeren, und zwar bei 405 Diameter, und jene mit A bezeichneten bei einer Vergrösserung von 615 bis 700 Diameter.

Tab. I Fig. 1 a veranschaulicht die Stärkmehlkügelchen, wie sie in der rohen Kartoffel in Parenchymzellen eingeschlossen liegen. Bei A sind die *einzelnen* Stärkmehlkörnchen, wie sie sich bei stärkerer Vergrösserung darstellen, anschaulich gemacht.

Die zwei bei Fig. 1 mit b bezeichneten Quadrate sind Würfelkrystalle, welche wir zufällig entdeckten, als wir die rohe Kartoffelsubstanz unter dem Mikroskop beobachteten; — diese Salzkrystalle schwimmen in dem Kartoffelsaft. Einer derselben ist, der Natur zum Widerspruch, regelmässig, aber nur an 2 Ecken, abgestumpft.

Fig. 2 a Stärkmehlkügelchen, innerhalb der Parenchymzellen liegend, aber aufgequollen durch die Hitze des Wasserdampfs. A zeigt diese gequollenen Stärkmehlkörner einzeln, ausserhalb der Parenchymzelle, in einer stärkeren Vergrösserung.

Fig. 3 Zustand der Kartoffelstärkmehlsubstanz nach der weinigen Gährung. (Siehe die Bemerkungen bei Fig. 4.)

Fig. 4 Kartoffelstärkmehl, welches in Gesellschaft des Eichenrinden-Absudes die weinige Gährung vollendet hat. Bei näherer Vergleichung mit Fig. 3, besonders der stärkeren Vergrösserungen A, wird man finden, dass die einzelnen Kügelchen bei Fig. 4 A grösstentheils formlos, fast ganz zerstört, und in eine Art Gallerte verwandelt sind, während bei Fig. 3 A doch noch Figuren mit deutlichen Umrissen bemerkt werden. Ein Beweis, dass die (bei Fig. 4) mit Gerbstoff in Contact gewesene Kartoffelsubstanz eine ausserordentliche Zerstörung erlitten haben muss.

Fig. 5 Zustand des Roggenstärkmehls nach der weinigen Gährung. Fig. 7 Zustand des mit Eichenrindendecoct versetzten Roggenstärkmehls. Vergleicht man Fig. 5 mit Fig. 7,

so ist nicht zu verkennen, dass an den Stärkmehlkörnchen bei Fig. 7 eine stärkere Auflösung Statt gefunden hat, als bei Fig. 5.

Fig. 6 giebt eine Ansicht von der Form des Roggenstärkmehls, wie dasselbe in unverändertem, natürlichem Zustande vorkommt.

Fig. 8 Zustand des Kastanienstärkmehls nach der weinigen Gährung. Ich habe diese Zeichnung hier als Nebensache aufführen lassen, um den leeren Platz der Tafel nützlich auszufüllen. Das Gährungsproduct von einem kleinen Versuch mit den wilden Kastanien, welche ich sammt ihren braunen Schalen gähren liess, hatte ich zufällig bei der Hand.

Die Form der *unveränderten* Kastanienstärkmehlkügelchen ist ungefähr eine ähnliche, wie die auf der Zeichnung am wenigsten verletzt dargestellten.

Noch ein Wort über die Nachgährung.

Dass eine Nachgährung bei der Branntweinmaische Statt finden kann, und Statt findet, habe ich oben, in der Beschreibung des Gährungsverlaufes bei Versuch 2 B hinlänglich erörtert und bewiesen.

Ich will mit dieser Nachgährung der Branntweinmaische nicht eben etwas Neues sagen, denn schon aus der beim Bier und Wein gegebenen Nachgährung kann schon mit mehr als Wahrscheinlichkeit auf eine mögliche Nachgährung der Branntweinmaische geschlossen werden. Auch bin ich nicht der Erste, welcher diese Nachgährung des Branntweingutes beobachtet hat. Einer mündlichen Mittheilung des Herrn Balling, Professors der techn. Chemie an der polytechn. Schule in Prag, zufolge, hat derselbe eine solche Nachgährung der Branntweinmaische ebenfalls zu beobachten Gelegenheit gehabt. Auch Herr Dr. Pleischl, Professor der Chemie an der Universität zu Prag, hat mir einen Fall erzählt, welcher zwar nicht die Nachgährung des Branntweingutes, aber doch beweisen soll, dass in dem Gährungsgut, nachdem dasselbe alle Gährungserscheinungen durchgemacht hat, noch unzersetzter Zuckerstoff vorhanden sein könne. Derselbe liess nämlich eine Quantität Runkelrübensyrup abgähren; als die bekannten, die vollendete

Gährung anzeigenden Phänomene eingetreten waren, wurde die Gährungsflüssigkeit abdestillirt. Den Destillationsrückstand stellte man aber vorläufig in einem besonderen Gefäss bei Seite. Als man aber diesen Rückstand nach einigen Monaten vorgesucht und ihn habe ausleeren wollen, habe man an den Bodenflächen des Gefässes Krystalle von Candiszucker gefunden. — In vorliegendem Fall ist es freilich ungewiss, ob der Gährungsflüssigkeit nicht zu wenig Ferment gegeben wird; — vielleicht war aber auch die weinige Gährung doch noch nicht ganz vollendet, als man zur Destillation schritt; — denn bei der Gährung des Rübenzuckersyrups täuscht man sich in dem Bezug zuweilen um so leichter, weil die Gährung des Rübensyrups ungewöhnlich lange dauert, und man dabei nicht so sichere Anzeichen der vollendeten Gährung zu Gebote hat, als bei anderen Gährungen.

Aber die Nachgährung amylonhaltiger Gährungssubstanzen verdient hier noch eine umfassendere Auseinandersetzung. Durch die Nachgährung scheinen noch beträchtliche Mengen an Weingeist aus der Maischmasse erzeugt zu werden.

Dass die Ausbeute an Weingeist, beim Stattfinden der Nachgährung, wenigstens relativ grösser ist, als wenn man die Nachgährung des Gutes übergeht, das beweisen vielleicht meine oben erörterten Versuche.

Dass aber bei der weinigen Gährung stärkmehlhaltiger Vegetabilien, — nachdem jene Erscheinungen eingetreten sind, welche man bisher als Wahrzeichen vollendeter Gährung betrachtete, (nämlich Abhellen und Ruhigwerden der Flüssigkeit) — dass, wenn dieses Gährungsstadium eingetreten ist, — die weinige Gährung noch nicht vollständig in der Gährungsmasse durchgewirkt hat, — darüber giebt die Untersuchung der festen Theilchen einer solchen abgegohrenen Maische Auskunft. Man findet darinnen, ausser unzersetztem Stärkmehl, auch oft noch Gummi und zuweilen Stärkezucker. Rührt man eine solche, scheinbar weingahre, Maische wieder durch einander, und verwahrt das Gährungsgefäss gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft, so fangen die noch unzersetzten gährungsfähigen Theilchen noch einmal an zu gähren, und erst in Folge dieser Nachgährung wird dann das Maximum des, aus

der gegebenen Menge Maische, producirbaren Weingeistes erhalten.

Dem Oekonomen, welcher eine wahrhafte Branntweinschlempe als Viehfutter haben will, und die Brennerei lediglich des letzteren wegen betreibt, den abfallenden Branntwein aber als Nebensache betrachtet, diesem wird die Nachgährung der Maische nicht interessiren. Aber dem nicht Oekonomie treibenden Branntweinbrenner wird die Kenntniss und Benuzzung dieser Nachgährung von nicht geringem Interesse sein.

Man hätte diese Nachgährung der Branntweinmaische vielleicht schon lange benutzt, wenn man nicht geglaubt hätte, man müsse dabei verfahren, wie beim Bier. Aber diess ist hier nicht nöthig. Branntweinmaische kann anders behandelt werden, als Biermaische oder Bier. Bei der Branntweinmaische kann die Gährung rascher betrieben werden, weil man allen Gährungsstoff in Weingeist verwandeln will; — bei der Bierwürze hingegen will man einen Theil des Zuckerstoffes unzersetzt behalten.

Will man Branntweinmaische im Grossen nachgähren lassen, so braucht man die Maische weder an einen kühleren Ort zu bringen, noch dieselbe in Fässer auszuleeren, wie es beim Bier geschieht. Man lässt das Gährungsgut in der Gährkufe, rührt die Masse, wenn die Hauptgährung vorüber ist, durch einander, damit alle gährungsfähigen und hefigen Theilchen mit der Flüssigkeit wieder in allgemeine Berührung kommen. Man legt dann ohne Verzug einen gut passenden Deckel auf die Oeffnung des Gährbottichs, und verschmiert nun alle Fugen mit Lehm, damit keine atmosphärische Luft eindringen kann. Würde man die letzterwähnte Vorsicht nicht gebrauchen, so würde man riskiren, dass die Gährungsflüssigkeit, — anstatt in der weinigen Gährung weiter zu kommen, — leicht in die *saure* Gährung überginge.

Ich will nicht direct behaupten, — aber es hat wenigstens für unsere Sinne den Schein: dass bei dem Bier und Wein, wenn die erste, die Hauptgährung vorüber ist, der Weingeist in ihnen noch nicht ganz fertig ausgebildet sei. Ganz neues Bier schmeckt fade, wenig geistig und berauscht auch nicht so leicht, als wenn es schon einige Monate gelegen hat. Alles Bier, welches die Nachgährung bestanden hat,

schmeckt kräftiger und geistiger, so wie es auch auf den Organismus kräftiger einwirkt. Beim Wein hat es dieselbe Bewandtniss. Was für ein Unterschied ist zwischen einem frischausgegohrenen Wein, und einem alten abgelagerten!

Betreffend die Gährung stärkmehlhaltiger Substanzen, wenn sie mit gerbstoffhaltigen Körpern vergesellschaftet ist, so geht aus den Resultaten obiger Versuche hervor, dass dieselbe weniger geschickt ist zur Nachgährung, aber deswegen: weil in ihr die Zersetzung der Stärkmehlsubstanz durch die Einwirkung des Gerbstoffes schon so weit zu Stande gebracht ist, dass der Nachgährung nicht mehr viel gährungsfähige Substanz dargeboten bleibt.

Zum Schluss dieser Betrachtungen erwähne ich noch Folgendes:

Wollte man, nach dem neuesten Standpunct unserer wissenschaftlichen Erkenntnisse, aus stärkmehlhaltigen Vegetabilien das Maximum an Weingeist produciren, und hiernach eine rationelle Branntweinbrennerei begründen, — so würde man vielleicht weder des Gerbstoffs als Zusatz zur Maische, noch einer Nachgährung der letzteren bedürfen. Ich darf in dem Bezug nur aufmerksam machen auf die Bereitung des Stärkezuckers mittelst Diastase, oder, was gleichviel ist, mittelst Getreidemalzes.

Versuche im Grossen.

Nachdem meine Versuche im Kleinen, in so weit sie oben aufgezeichnet sind, beendigt waren, war ich noch so glücklich, in Prag einen Mann aufzufinden, welcher hinlänglich Sinn für wissenschaftliche Erkenntniss hatte, um das Interesse meiner ihm proponirten Versuche einzusehen, und der sich bereit fand, mich meine Versuche in seinem Brennereigeschäft im Grossen ausführen zu lassen.

Ich fand hier noch die ganz alte Brennereimethode. Die Versuche konnten vorläufig nicht mit Kartoffeln, sondern blos mit Getreide angestellt werden.

Das Verfahren beim Einmaischen bestand in diesem Geschäfte in folgenden Operationen: Gleiche Volumina Gerstenmalzschrotes und (ungemalzten) Roggenschrotes wurden in grossem Vorrath gemischt, und davon auf ein Mal 6 böhm.

Strich (1 Strich = 1½ oesterreich. Metzen) in 4 Bottichen, für jeden Bottich also 1½ Strich, eingemaischt.

Das Anmaischen geschah auf folgende, — dem jetzigen Standpunct der Wissenschaft nicht mehr entsprechende — Weise: Das Getreideschrot wurde mit einer Quantität kochenden Wassers zu einem Brei verarbeitet, und dann kaltes und warmes Wasser so viel zugesetzt, bis die Flüssigkeit bis zu dem, innerhalb des Bottichs angebrachten Zeichen, eilf böhm. Eimer anzeigend, gefüllt war. Wenn die, als Thermometer dienende, eingehaltene Hand eine Temperatur von 16—19° R. anzeigte, wurde für jeden Bottich 2 oesterreich. Maas (à 40 Unzen) dünne Oberhefe gegeben.

Destillirblase und Gährbottiche waren in einem etwas beschränkten Local beisammen, und es stieg deshalb die äussere Temperatur bisweilen bis auf 21 Grad R. Diess hatte zur Folge, und ich habe mich mehrere Male davon überzeugt, dass die in Gährung begriffene Maische oft in eine zu heftige, sogenannte wilde Gährung kam. — Die Gährung begann übrigens in der 4ten Stunde, erreichte das Maximum ihrer Thätigkeit in der 8ten bis 10ten Stunde, und endete in der 32—35ten Stunde nach dem Stellen.

Von den angewandten 3 Strichen Roggen (à 120=360 Pft.) und 3 Strichen Gerstenmalz (à 100=300 Pft.) erhielt man gewöhnlich Ausbeute an Branntwein von 20° Beaumé zwischen 98 und 101 Pinten, böhm. Branntweinmaas, die Pinte = 53 Unzen. Dieses, durch tausendfache Erfahrung erhaltene Ausbeute-Resultat machte in meinen Vergleichungsversuchen den Normalversuch überflüssig. Als Durchschnittsausbeute an Branntwein werde ich aber 100 Pinten als Norm annehmen.

Erster Versuch. Die erwähnten 4 Bottiche wurden genau auf die seit langer Zeit gewohnte Weise mit Maische beschickt, und in meiner Gegenwart bei einer Temperatur von 17° R. die Hefe gegeben.

Der Inhalt eines jeden Bottichs erhielt aber dann ein Decoct aus 1½ Pfund Eichenrinde beigemengt.

Die Fermentation begann, nach Aussage des darüber verwunderten Werkführers erst in der achten Stunde. Die höchste Gährungskrisis kam in der eilften Stunde. In diesem Momente fand ich die Temperatur der Gährungsflüssigkeit bis auf

° R. gestiegen. Die Gährung war übrigens weit ruhiger, als bei dem gewöhnlichen Verfahren bisher der Fall war, und tte den gewünschten normalen Gang, obgleich die äussere mperatur eine Zeit lang 20° R. war. Die Zeichen des Endes r Gährung traten in der 41sten Stunde ein.

Der weingahre Inhalt der 4 Bottiche wurde abdestillirt, d der daraus erhaltene Lutter rectificirt. Die Ausbeute war 2 Pinten Branntwein von 21° Beaumé Stärke. Diese 21° aumé auf 20 Grad reducirt, giebt für 102 Pinten noch 3 3/8 nten; also war die wahre Ausbeute an Branntwein von der ormalstärke 105 3/8 Pinten. Folglich ein Mehrgewinn von 5 3/8 nten, gegen das bisherige Verfahren.

Zweiter Versuch. Dieselben 4 Bottiche wurden genau wie as vorige Mal eingemaischt; jedem derselben aber ein Absud on 2 Pfund Eichenrinde beigemischt.

Obgleich bei diesem Versuch für den Bottich nur 1/2 Pft. lichenrinde mehr genommen wurde, als bei dem vorigen, so war ier doch der Gang der Gährung merklich langsamer und en-igte erst in der 43sten Stunde nach dem Hefengeben.

Ausbeute war 102 1/8 Pinten Branntwein von 20° B.; folg-ch gegen den vorigen Versuch um 2 7/8 Pinten geringer, aber ach der Durchschnittsausbeute des bisherigen Verfahrens um /8 Pinten grösser.

Es ist diesemnach anzunehmen, dass für die zur Gährung ngewandte Menge von 660 Pfund Getreide, 8 Pfund Ei-ienrinde zu viel waren; beiläufig ein Pfund auf 100 Pfd. Ge-eide, wie im vorigen Versuch, wäre die rathsamste Menge er zuzusetzenden Eichenrinde.

Ich bemerke noch, dass das Abkochen der vielen Eichen-nde mit viel Beschwerlichkeiten verbunden war. Sollte man aher die Eichenrinde zur Gährung im Grossen anwenden und icht dafür Eichenfrüchte oder Eicheln oder wilde Kastanien ammt Schale substituiren wollen oder können, so wäre zu ra-ten, die Eichenrinde gröblich gepulvert in Substanz der Mai-che beizumischen, sie ist dem Vieh nichts weniger als schäd-ch. Die gepulverte Eichenrinde (Lohe) verschafft man sich us einer Lohmühle.

Leider ist der dritte Versuch, welcher im Grossen Auf-chluss geben sollte über die Mehrausbeute an Branntwein, wenn

die Maische einer Nachgährung unterworfen wird, verunglückt.

Die 4 Bottiche waren wie gewöhnlich (ohne Eichenrindenabsud) eingemaischt worden, und hatten die Gährung durchlaufen. Anstatt aber, nach meiner Angabe, zur Zeit der Nachgährung, als die Masse durch einander gerührt war, die Deckel aufzulegen und deren Fugen mit Kittmasse zu verkleben, glaubten die Arbeiter, in meiner Abwesenheit, es eben so gut zu machen, über die Bottiche dicke Tücher zu breiten und die Deckel oben auf zu legen. Die Folge war, dass die Maische, — anstatt nachzugähren, — einen Schritt in die Essiggährung that. Dessen ungeachtet war die Ausbeute an Branntwein nicht geringer als gewöhnlich, — aber auch nicht grösser, nämlich nicht ganz 100 Pinten.

Ich bemerke noch, dass sich die gerbstoffhaltigen Vegetabilien mehr noch zur *Kartoffelmaische* als Zusatz eignen dürften, weil die Kartoffelstärkmehlkügelchen sich durch die Gährung schwerer aufschliessen, und in den gekochten Kartoffeln keine Diastase mitwirken kann, um diese Aufschliessung zu bewirken; bei dem theilweise gemalzten Getreide ist diess aber der Fall, wenn beim Einmaischen nicht gleich kochendes Wasser angewendet wird.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Feste Kohlensäure.*

(L'Institut. 4ème année. No. 178.)

Vor Kurzem überreichte Herr **Thilorier** der pariser Akademie feste Kohlensäure, welche mittelst eines sehr einfachen Apparats, wodurch man sich Quantitäten von 15 bis 20 Grammen augenblicklich und ohne grosse Kosten verschaffen kann, dargestellt worden war. In solchem Zustande ist das äussere Ansehen dieser Säure das eines festen Schnees.

Bei den ersten Versuchen, welche der Entdecker vor der Akademie über die durch dieses Gas hervorgebrachte Kälte angestellt hatte, wurde die flüssige Kohlensäure in einem Strahle, theils auf die Kugel eines Thermometers, theils auch auf Röhren geleitet, welche die verschiedenen Körper enthielten, auf die man die Einwirkung der Kälte erfahren wollte. Diese Methode hatte den Uebelstand, dass eine grosse Menge flüssiger Kohlensäure verloren ging, und auch das Maximum der hervorgebrachten Kälte nicht genau ermittelt werden konnte. Bei der Menge und Leichtigkeit, womit Herr **Thilorier** jetzt die feste Kohlensäure erhält, hat er eine weit bessere Methode damit zu experimentiren aufgefunden. Wird nämlich die Kugel eines Thermometers mitten in eine kleine Menge fester Kohlensäure gethan, so nimmt das Quecksilber nach ein oder zwei Minuten darin den festen Stand von — 90° an. Bringt man einige Tropfen Aether oder Alkohol auf die feste Masse, so wird dadurch keine merkbare Veränderung in dem Temperaturzustande hervorgebracht. Der Aether bildet damit eine halbflüssige Masse von der Consistenz des geschmolzenen Schnees, während der Alkohol, indem er sich mit der festen Kohlensäure

verbindet, zu einem harten, glänzenden und halb durchsichtigen Eise gefriert. Diess Gefrieren des wasserfreien Alkohols erfolgt nur, wenn er damit vermischt wird; denn für sich in einer silbernen Röhre mitten in eine Quantität fester Kohlensäure gethan, erleidet derselbe keine Veränderung. Die Mischung von Alkohol und fester Kohlensäure fängt bei — 85° an zu schmelzen, und hat sie diesen Punct erreicht, so verändert sich die Temperatur nicht weiter. Man kann so in dieser äussersten Grenze einen ebenso festen Normalpunct erhalten, als der ist, welchen das schmelzende Eis giebt.

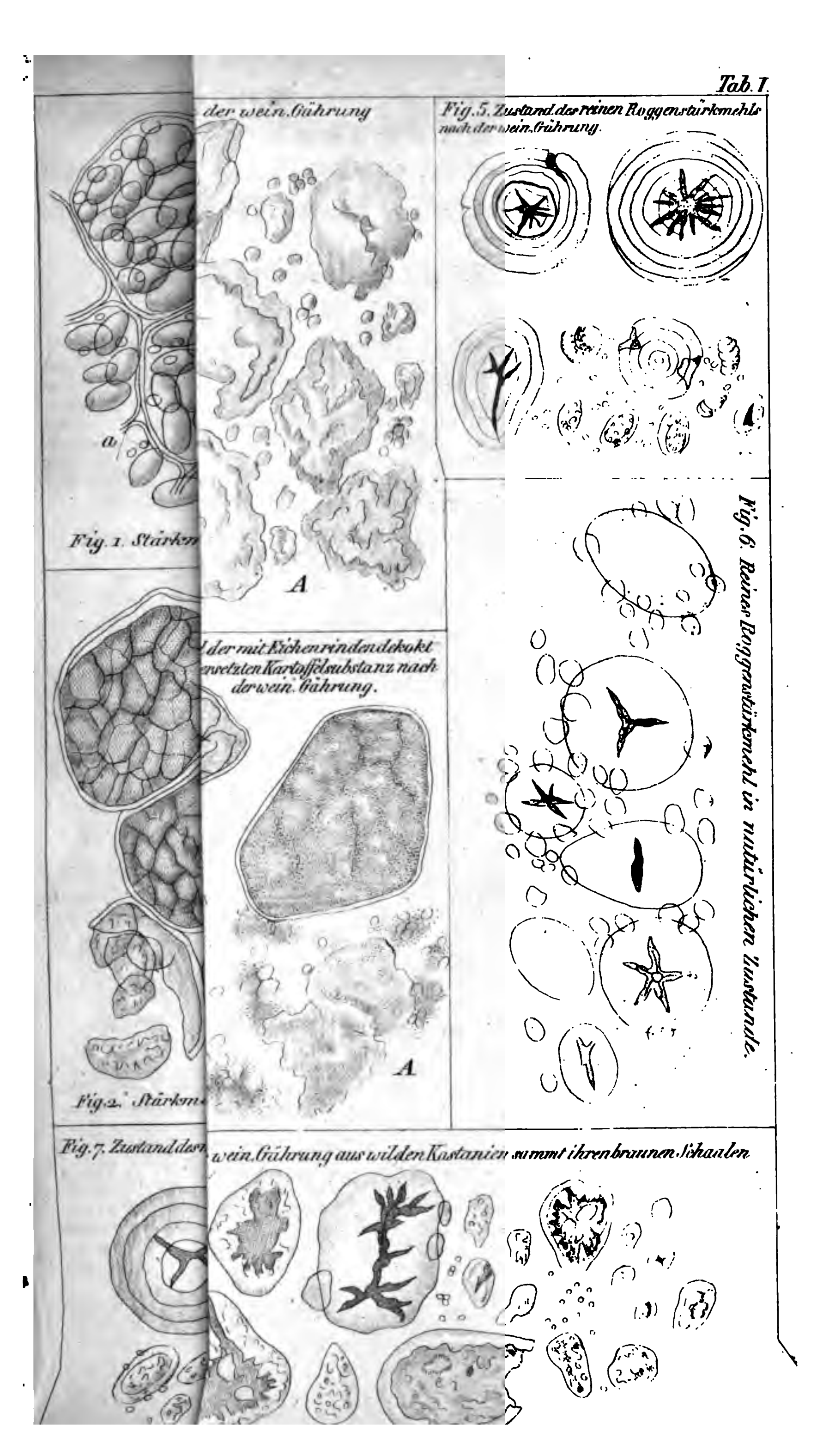
Hat man sich ein kleines Schälchen voll fester Kohlensäure bereitet, und bringt hierein 10 bis 12 Gr. Quecksilber, so sieht man das Metall in wenig Secunden gefrieren, und in diesem neuen Zustande so lange verharren, als noch ein Atom Kohlensäure übrig ist, nämlich 20 bis 30 Minuten lang, wenn das Gewicht des Schälchens nicht 8 bis 10 Gr. übersteigt.

Wir bemerken noch, dass der Zusatz von Aether oder Alkohol den wirklichen Kältegrad zwar nicht vermehrt, dass jedoch diese Substanzen dadurch, dass sie der festen Kohlensäure die Eigenschaft mittheilen, die Körper zu benetzen, und inniger an ihren Oberflächen anzuhaften, die kältenden Wirkungen derselben bedeutend steigern.

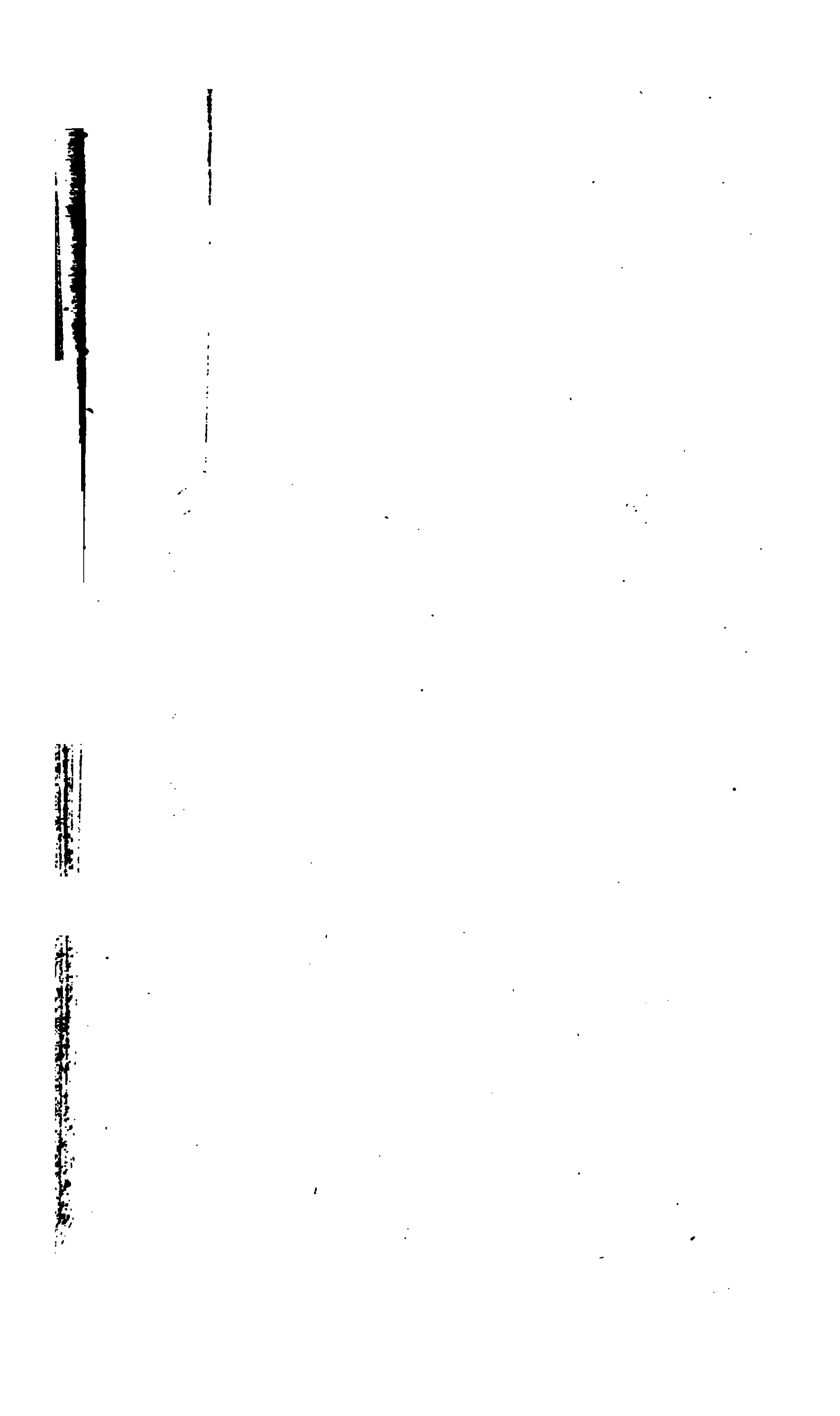
Ein Volumen fester Kohlensäure, auf welche man einige Tropfen Aether oder Alkohol giesst, ist im Stande, ihr 15- bis 20faches Gewicht Quecksilber zum Gefrieren zu bringen. Die Schnelligkeit, mit welcher das Gefrieren des Quecksilbers erfolgt, ferner die Menge, mit der man operiren, und die leicht ¼ Kilogramm übersteigen kann, so wie die Dauer dieses veränderten Zustandes, der so lange währt, als man es wünscht, wenn man nur die einzige Vorsicht nicht verabsäumt, die metallische Masse auf eine Unterlage von fester Kohlensäure zu thun, berechtigen zu der Annahme, dass dieses Mittel, Quecksilber gefrieren zu machen, in Zukunft allen den bis jetzt zu diesem Behufe angewandten, substituirt werden wird.

Der Entdecker bemerkte ausserdem noch, dass er eben eine zweite Arbeit über die tropfbar flüssige Kohlensäure beendigt habe, worin er der Reihe nach zuerst die verschiedenen Eigenschaften dieses Körpers ausgemittelt habe, sein specifisches Ge-

---



Tab. I.
der wein. Gährung
Fig. 5. Zustand der reinen Roggenstärkmehls nach der wein. Gährung.
a
Fig. 1. Stärkm
A
der mit Eichenrindendekokt ersetzten Kartoffelsubstanz nach der wein. Gährung.
Fig. 6. Reines Roggenstärkmehl in natürlichen Zustande.
A
Fig. 2. Stärkm
Fig. 7. Zustand der wein. Gährung aus wilden Kastanien sammt ihren braunen Schaalen



Unorganische Chemie.

I.

Etwas über Porcellanfarben,

von

H. Ch. Creuzburg, technischem Chemiker.

Kritische Einleitung.

Die Porcellanfarbenfabrication ist eines derjenigen Felder der technischen Chemie, welches beziehungsweise bis jetzt noch mit einiger Dunkelheit umhüllt ist. So weit man es auch in neuerer Zeit in diesem Fache augenscheinlich gebracht hat, so befinden sich doch die Vorschriften zur Bereitung der neueren schönen Porcellanfarben mehrentheils nur in den Händen Einzelner, und diese Einzelnen sind nicht immer wissenschaftlich gebildete Männer, sondern häufig nur Empiriker.

In dem Bezug steht es mit der Porcellanfarbenfabrication ungefähr eben so, wie mit vielen andern technischen Fächern: sie ist in gewisser Hinsicht noch ein Arcanistenkram, in dessen Geheimnisse die wissenschaftliche Publicität noch nicht hat eindringen können. Ich rede hier nicht von den Porcellanfarben des vorigen Jahrhunderts, denn die Bereitung dieser alten Farben ist aus wiederholten Beschreibungen hinlänglich bekannt.

Die Porcellanmalerei hat jetzt viele prächtige Farben aufzuweisen, die man sonst nicht hatte. Aber die Vorschriften zur Bereitung dieser neuen Farben, sie befinden sich in keinem unserer neueren Hand- oder Lehrbücher der technischen Chemie, sondern in den Händen einzelner Arcanisten. Hier hat Einer die Bereitung eines schönes Blau in seiner Gewalt, dort ein Anderer die eines vorzüglich schönen Grün oder Gelb

ein Dritter hat es in Darstellung schöner Braune weit gebracht; ein Vierter ist in dem Besitz der Kunst, einen ausgezeichnet schönen Purpur darzustellen u. s. w. Alle führen einen Monopolhandel mit ihren Farben, und lassen sich dieselben von denjenigen theuer bezahlen, welche sie zu besitzen wünschen, ohne sie selbst bereiten zu können.

Ich will und kann diesen Alleinhandel nicht direct mit Tadel belegen, denn ein jeder, der vielleicht so glücklich war, durch viele Mühe und Kosten (oder auch ohne diese Opfer) etwas Neues, Schönes und Gutes zu erringen, mag dasselbe gerechterweise für sich behalten, um daraus Nutzen zu ziehen, und ich wüsste keinen Grund, warum man ihm zumuthen sollte, seine Erfahrungen unbedingt zum Besten zu geben.

Aber man sollte meinen, es müsse doch wenigstens von Zeit zu Zeit etwas Neues aus diesem Geheimnisskram ans Tageslicht kommen; sei diess nun vielleicht aus Liebe für die aufklärende Wissenschaft, oder aus Grossmuth, oder aus sonstigen edlen Beweggründen, etwa von Personen, welche in eines oder das andere dieser Geheimnisse eingeweiht sind, davon aber keinen Gebrauch machen. Dieser Fall tritt aber nur in seltenen Fällen ein.

Genug aber, dieses Arcanistenwesen ist doch der Aufgabe und dem Streben der Wissenschaft schnurgerade entgegen, und wenn die Chemie in ihren Erkenntnissen und deren Anwendung auf Künste und Gewerbe seit einigen Decennien Riesenschritte gemacht hat, so ist es eben so sehr zu bewundern als zu bedauern, dass von ihrem Lichte noch so wenig erhellende Strahlen in das Dunkel der neueren Porcellanfarbenfabrication gefallen sind.

Im Allgemeinen gehen die Verf. der neuesten technisch-chemischen Werke über den Gegenstand der Porcellanfarbenbereitung entweder ganz seicht hinweg, oder, wenn sie sich auf ein Weitläufigeres damit einlassen, so sind es, mit wenig Ausnahmen, die älteren, zum Theil nicht mehr allgemein angewendeten Vorschriften zu Porcellanfarben, welche die Verf. zum Besten geben; jedoch auch *diese* selten durchaus richtig *).

*) Dieser Vorwurf trifft auch u. a. den Artikel „enkaustische Malerei“ in dem ganz neuen, noch nicht vollendeten, in Paris in französischer Sprache und in Nürnberg zugleich in deutscher Ueber-

Ich habe Gelegenheit gehabt, mich 3 Monate lang unausgesetzt mit Porcellanfarben zu beschäftigen. Mehr als tausend

tzung herauskommenden, im Allgemeinen als classisch anerkannten, andbuch der angewandten Chemie von J. Dumas.

Wir wissen, es war doch noch nicht lange eine Zeit, in welcher die pariser Porcellanfarben Epoche gemacht haben. Man hatte glich alle Ursache, vorzugsweise von Dumas, diesem ausgezeichneten und erfahrenen franz. Gelehrten, bezüglich der neueren erbesserungen in der Porcellanfarbenbereitung, doch wenigstens er und da etwas Neues zu erwarten. Aber derselbe hat uns in ieser Erwartung getäuscht, denn in seinem Werke finden wir auch icht eine einzige Vorschrift zu einer schönen Farbe, in deren Betz wir nicht einestheils schon wären, oder welche anderntheils unse deutschen Porcellanfarbenkünstler nicht mehr oder weniger besr zu geben wüssten. Hiernach zu urtheilen, wären die Parir in der Bereitung enkaustischer Farben weit hinter uns Deuthen zurück. Ich kann mich hier, in diesem Betreff, nicht in weitufige Erörterungen einlassen, werde aber, sollte ich dazu besonre Veranlassung finden, eine weitere Relation nicht schuldig eiben.

Laut Anmerkung der Uebersetzer des Dumas'schen Werkes, 759 des 2ten Bandes (1832) war aber der Verfasser noch mit ersuchen über enkaustische Malerei beschäftiget, und versprach, e Resultate derselben im dritten Bande noch nachzuliefern. Dier dritte Band des Werkes ist aber erschienen, der vierte auch, doch die versprochenen nachträglichen Mittheilungen, welche uns, zügliech dieses Gegenstandes, zur Versöhnung mit dem Verfasser offnung machten, hat uns derselbe bis daher vorenthalten.

Vermuthlich, und wir hoffen und erwarten diess zuversichtlich, ird uns der Verf. sein gegebenes Versprechen im fünften Bande 1 lösen keinen Anstand nehmen; zu wünschen wäre freilich geesen, wenn diess schon zum Schluss der Metallurgie und der anrganischen Chemie, überhaupt im vierten Bande, hätte geschehen önnen.

Ich kann mich nicht enthalten, bei Gelegenheit dieser Betrachngen, Veranlassung zu nehmen, um auch über eine neue deutsche chrift über Porcellanfabrication, welche mir zu Gesicht gekommen it, meine Bemerkungen hier anzufügen. Es ist diess: „die Kunst, urchsicht. Porcellan und weisses Steingut mit durchsichtiger Glasur u verfertigen" u. s. w. von L. F. Schumann, Weimar 1835 (des chauplatzes der Künste und Handwerker u. s. w. 75ster Band).

Wenn der Inhalt der ganzen Schrift zeigt, dass der Verf. dem egenstande, welchen er bearbeitete, in wissenschaftlicher Hinsicht icht gewachsen ist, so ist diess, in so lange, als von der Fabriation des *Porcellans und Steinguts* die Rede ist, nicht so auffallend

mühevoller Versuche waren in dem Bezug die Folge meiner Arbeiten. Wenn ich aber im Voraus bekenne, dass nur eine sehr unvollkommene Einsicht in den Gegenstand das Resultat dieser Experimente war, so muss ich auch hinzusetzen, dass, so lange und so mannigfach ich mich früher als technischer Chemiker versucht habe, noch keine meiner Arbeiten meine Geduld in solchem Grade auf die Probe setzte, als diese, äusserst vexable, mit den Porcellanfarben.

Ich kann sagen, im Felde der Bereitung enkaustischer Farben steht der Chemiker mit seiner Wissenschaft fast verlassen da, und muss sich häufig begnügen mit den blinden Speculationen eines Empirikers.

Mangelhaft ist daher das, was ich in Folgendem zu geben im Stande bin, um so mehr, weil mir zu meinen Arbeiten manche der nöthigen Hülfsmittel fehlten.

Einige praktische Erfahrungen in der Porcellanfarbenbereitung.

Goldpurpur. Die Bereitung des Cassius'schen Goldpurpurs ist nicht so schwer, als man, nach der ängstlichen Weitläufigkeit, womit viele Vorschriften zur Bereitung desselben abgefasst sind, zu glauben gezwungen ist. Nur ist dabei Be-

bemerkbar, weil hierbei mehr der Praktiker als der Theoretiker zu sprechen hat. Aber um so deutlicher giebt der Verf. seine völlige Unkenntniss in der Chemie am Schlusse seiner Schrift zu erkennen, wo derselbe in seiner selbstgefälligen Sprache nun auch Belehrung über die Bereitung der Porcellanfarben u. s. w. geben will. Diese Belehrung bestehet in der Aufführung einer passablen Anzahl von Farbenrecepten aus dem vorigen Säculum, bisweilen das Gepräge des düstersten Empirismus an sich tragend, und bezüglich des Styls oft an die finsteren Zeiten der Alchymie erinnernd. Der Verfasser lässt es übrigens darin an erbaulichen Neuigkeiten nicht fehlen. Wer z. B. noch nicht weiss, was *salpetersaures Chromeisen* ist, der findet hier Aufschluss: es ist, nach dem Verf., in der Flüssigkeit gegeben, welche man erhält, wenn Chromeisen mit Salpeter geglüht, und die geglühte Masse mit Wasser ausgelaugt wird.

Mit mehr Beispielen, als Belegen der Kenntnisslosigkeit des Verf., welche derselbe in dieser Schrift beurkundet, will ich diese Blätter nicht besudeln. Solche grobe Unkenntniss in einer Schrift ist um so mehr zu beklagen, wenn dieselbe einen Theil eines Nationalwerkes, denn das soll doch der Schauplatz der Künste und Handwerker sein, ausmacht.

dingniss, zu wissen, dass weder Zinnchlorid noch Zinnchlorür für sich, sondern beide Chlorzinnverbindungen zugleich gegeben sein müssen, um mit Goldchlorid den Goldpurpur erhalten zu können; dass es aber ferner auch erforderlich sei, die drei anzuwendenden Chlorverbindungen zu dem Behuf vollkommen säurefrei darzustellen.

Ich habe besonders darauf gesehen, zur Purpurbereitung chemisch reine Zinnauflösungen anzuwenden, und in dieser Absicht behandelte ich das zerkleinerte Zinn vorerst mit Salpetersäure, welche dasselbe in Zinnoxyd verwandelte, und die übrigen fremden Metalle in Auflösung nahm. Diese, die fremden Metalle u. a. Kupfer enthaltende, blaue Auflösung, von dem pulverigen weissen Zinnoxyd abgegossen, letzteres ausgewaschen und in Salzsäure aufgelöst, gab, inspissirt, chemisch reines, säurefreies Zinnchlorid. Nun ist nur zu bemerken, dass Zinnchlorid, mit metallischem Zinn digerirt, *Zinnchlorür* giebt. Ich hatte also zwei Zinnauflösungen zur Bereitung des Purpurs, und arbeitete in dem Bezug nach dem Verfahren von Buisson. Nachdem ich durch vorläufige kleine Versuche ungefähr das Maximum an Zinnchlorid, welches die Goldauflösung verträgt, um mit Zinnchlorür Purpur zu geben, ausgemittelt hatte, goss ich das ganze entsprechende Quantum Zinnchlorid auf ein Mal in die stark verdünnte Goldauflösung, welche davon nicht getrübt wurde, und präcipitirte dann langsam, bis zum Erscheinen der Purpurnüance, mit dem stark verdünnten Zinnchlorür. Ich hatte noch niemals den Purpur gemacht, habe aber bei diesem ersten Versuch und auf diese Weise gleich den Cassius'schen Niederschlag erhalten. Eine um so schwerere Aufgabe war es, einen dazu passenden Fluss und sonstigen Versatz zu finden, um eine schöne Schmelzfarbe zu erhalten. Ein Fluss aus 5 Theilen calcin. Borax, 3 Theilen geglühetem weissem Quarz und 1 Theil Mennige (nach Dumas) gab mit dem noch feuchten Purpurniederschlag keine brauchbare Farbe, sondern ein schlechtes Violett. Es kostete eine grosse Anzahl von Versuchen mit verschiedenen Zusätzen, wozu eine Zeit von mehreren Wochen erforderlich war, um der Sache auf die Spur zu kommen, und die Körper auszumitteln, welche im Stande waren, den Farbenton des Purpurs zu heben. Besonders Antimon und weisses Email waren die Körper, deren Zu-

satz die Nüance meines Purpurs zu heben im Stande waren so dass besonders das *Rosenroth* schön war. Zusatz von metallischem Silber und Silberchlorid, welches bisweilen vorgeschlagen wird, um die Purpurfarbe stärker hervorzurufen, war bei meinem Purpur nicht anwendbar, es gab eine unbrauchbare, mit hornartigem Gelb untermischte Farbe, auch bei ganz geringem Beisatz davon. Antimonsäure gab bessere, aber auch nicht genügende Resultate. Wurde zu viel Antimon zugesetzt, so ging die Farbe wieder rückwärts, d. h. sie wurde wieder violett, und dann musste mit einer entsprechenden Menge Purpurhydrat und Fluss nachgeholfen werden.

Porcellan von verschiedener Glasur gab verschiedene Nüancen mit einem und demselben Purpur. Auf Steingut mit bleihaltiger Glasur gab dieser Porcellanpurpur ein mehr oder weniger schmuziges Violett, je nachdem derselbe im Muffelfeuer stärker oder schwächer eingebrannt wurde. Um den Porcellanpurpur zur Anwendung auf Steingut brauchbar zu machen, so ist es *hier*, wo das Silber und Chlorsilber, neben Email und Antimon, so wie auch Salmiak, Dienste leistet. Da Antimon und Email strengflüssige Körper sind, so muss auch die Menge des Flusses verhältnissmässig vergrössert werden.

Ich habe bemerkt, dass vorzugsweise das Antimon es ist, welches die Purpurnüance nicht allein schärfer hervorruft, sondern auch der Farbe beträchtlich mehr Körper giebt, so dass dieselbe mehr Fluss verträgt und daher ausgiebiger ist. Die in manchen alten Schriften empfohlenen Flüsse zu Purpur, welche neben den übrigen Ingredienzien auch Antimonium zu der Mischung vorschreiben, mögen deshalb empfehlenswerth sein.

Einige Meister in der Bereitung schönen Purpurs, welche ich persönlich kennen zu lernen Gelegenheit hatte, versicherten, dass sie bei Darstellung ihres Purpurs erster Qualität durchaus *nicht* den *Cassius'schen* Niederschlag anwenden, wenn sie denselben nicht zufälligerweise, und ohne es zu wollen, erhalten. Sie versichern, der Niederschlag, welcher eine *graue* etwas violette Farbe habe, gebe den allerschönsten Purpur; je schmuzigfarbener der Niederschlag, desto brillanter purpurn dessen Schmelzfarbe. Dieser schmuzige Niederschlag soll reicher an Gold sein. Bei Darstellung desselben soll der *Urin* eine Rolle spielen.

Farbenflüsse. Bevor ich zu den übrigen Farben übergehe, finde ich für nöthig, die Flüsse, welche ich zu meinen Farben gebrauchte, und zwar die Zusammensetzung derselben, anzuführen. Es sind deren nur zwei:

No. 1. Calcin. Borax 6 Theile
calcin. weisser Quarz, oder besser Flintenstein, oder endlich Bergkrystall 3 Theile
rothe Mennige 1 Theil.

Gepulvert, gemischt, geschmolzen und in Wasser ausgegossen.

No. 2. Mennige 6 Theile
calcin. Quarz 2 Theile
calcin. Borax 4 Theile.

Die pulverige Mischung geschmolzen und in Wasser ausgegossen.

No 1 giebt ein weisses Glas, No. 2 ein grünes.

Scharlachroth. Das basisch chromsaure Bleioxyd giebt diese schöne Farbe, aber mit Bedauern setze ich hinzu, dass ich dasselbe unter wohl zwanzig Versuchen nur zwei Mal ganz rein und glänzend erhielt, die übrigen Proben kamen fast alle, zwar feurig scharlachroth, aber ohne Glanz und sogar mit rauher Oberfläche aus der Muffel. An der Menge des Flusses lag der Fehler nicht.

Es wäre wohl der Mühe werth, dieser Farbe und ihren Eigenschaften durch Versuche mehr auf die Spur zu kommen, vielleicht könnte man es doch noch dahin bringen, dieselbe jederzeit sicher und glänzend zu erhalten.

Als ich dieser Farbe aber ein Mal ein sehr starkes Muffelfeuer geben liess, kam dieselbe sehr schön, durchaus rein und glänzend *orange* heraus.

Das schöne carminrothe *chromsaure Silber* wollte im Muffelfeuer nicht stehen; es kam gelb mit morgenrothen spiessigen Flecken heraus.

Aus *chromsaurem Quecksilber* will man ein schönes Rosa erhalten haben. Ich habe, wie im Voraus zu erwarten war, ein unreines Grün erhalten.

Einfache Eisenfarben. Fleischroth, Braunroth, Rothbraun bis zu Dunkelbraun und Violettbraun. Erhalten durch mehr oder weniger starkes Glühen des Eisenvitriols für sich, oder in Ver-

mischung mit Alaun, bisweilen Ablöschen des Geglühten in Essig oder in Urin; durch Aussetzen der wässerigen Auflösung von Eisenvitriol (mit oder ohne Salpetersäurezusatz) an die Luft und Waschen und Glühen des erhaltenen gelben Sedimentes; aus reinem Eisenoxyd durch Glühen, wobei man, wenn man nicht in zu kleinen Mengen arbeitet, mehrere Nüancen Braun zugleich erhält.

Diese Eisenfarben sind zu allgemein bekannt, als dass ich davon ein Weiteres zu reden für nöthig erachte. Aber ich möchte doch hierbei aufmerksam machen auf die Eisenflüssigkeit, welche in Porcellanfabriken häufig, beim Niederschlagen der Goldauflösung durch Eisenvitriol, als Nebenproduct erhalten wird. Mit Pottasche präcipitirt und das gewaschene Eisenoxyd geglüht, giebt dieselbe ein vorzüglich schönes Braun.

Braune zusammengesetzte Eisenfarben. Leberbraun, erhalten durch Zusammenschmelzen einer Mischung aus: 1 Theil weissen Antimonsäurehydrats, 8 Theilen basisch schwefelsauren Eisenoxydes (aus bis zu Rothbraun geglühtem Eisenvitriol), 2 Theilen Zinkoxyds, 16 Theilen rothen Bleioxyds und 20 Theilen Fluss No. 2. Ein späterer Versuch zeigte, dass das Leberbraun schöner wird, wenn man anstatt des Flusses No. 2, No. 1 anwendet.

Chocolatenbraun erhielt ich sehr schön aus kohlensaurem Nickeloxyd und rothbraunem Eisenoxyd, von jedem 1 Theil, rothem Bleioxyd 2 Theilen und 6 Theilen Fluss No. 1. Nahm ich anstatt des Bleioxyds und Flusses No. 1, 8 Theile Fluss No. 2, so erhielt ich ein Chocolatenbraun, das nicht ganz so schön war als ersteres.

Tannenzapfenbraun gaben: 2 Theile rothbraunes Eisenoxyd, 1 Theil kohlens. Nickeloxyd und 10 Theile Fluss No. 2.

Ein *Holzbraun:* Antimonsäurehydrat
basisch schwefels. Eisenoxyd (aus rothbraun geglüht. Vitriol) von jedem 2 Th.
Zinkoxyd . . . . 3 -
Manganhyperoxyd . . . 1 -
rothes Bleioxyd . . . 6 -
Fluss No. 2 . . . . . 12 -

Durch Mischen mit Chocolatenbraun erhält man ein dunkleres Holzbraun.

Gelbbraun. Aus Zinkoxyd und rothbraunem Eisenoxyd (von jedem 1 Theil) und (8 Th.) Fluss No. 2 geschmolzen.

Gelbbraun (schöner als voriges):

Kohlensaures Nickeloxyd
Antimonsäurehydrat, von jedem 1 Theil
Braunrothes Eisenoxyd
Zinkoxyd, von jedem 2 Theile
Rothes Bleioxyd - 6 Theile
Fluss - 12 Theile

geschmolzen. Ich bin in Zweifel, ob ich Fluss No. 1 oder 2 angewendet habe; vermuthe aber, dass die Farbe bei Anwendung des Flusses No. 1 feuriger ausfallen werde, als mit dem Bleifluss.

Braungelb:

Kohlensaures Nickeloxyd
Antimonsäurehydrat
Braunrothes Eisenoxyd, von jedem 1 Theil
Zinkoxyd 2 Theile
Fluss No. 1
Fluss No. 2, von jedem 10 Theile

geschmolzen. Diese beiden letzteren von dem Porcellanmaler sehr geschätzten Farben, weil sie ihm fast zu jedem Gemälde unentbehrlich sind, kosteten mich bis zu deren Auffindung, viele Versuche; dieselben sind zwar schön, ich muss aber gestehen, dass ich sie noch schöner gesehen habe.

Gelb. Die älteren, längst bekannten, gelben Farben aus Antimonsäure, Eisenoxyd oder basisch schwefelsaurem Eisenoxyd und Bleifluss, mit oder ohne Zinkoxyd, Email u. s. w. übergehe ich, mit der Bemerkung, dass dieselben immer unentbehrlich und schätzbar sein und bleiben werden. Ich werde hier meine Erfahrungen mit einigen neueren gelben Farben mittheilen.

Uranoxyd. Chemisch reines Uranoxyd giebt als Schmelzfarbe ein sehr schönes reines *Hochgelb.* Mit Fluss No. 2 bekam die Farbe viel mehr Körper als mit Fluss No. 1. Dasselbe ist leichtflüssig und verträgt nicht viel Fluss, besonders Fluss No. 1, von welchem 2 Theile auf 1 Theil Uranoxyd hinreichend sind; nimmt man von diesem Fluss 3 Theile auf 1 Th. Uran, so wird die Farbe sehr blass; nimmt man 4 Th. Fluss

No. 1 auf 1 Uranoxyd, so verschwindet die Farbe ganz (sie *ersäuft*, nach dem Ausdruck der Porcellanmaler). Das Uranoxyd tritt in letzterem Fall entweder als negativer (säuernder) Körper gegen die im Fluss gegebenen basischen Körper (z. B. das zweite Atom Natron im Borax) auf und bildet farblose uransaure Verbindungen, oder umgekehrt, und zwar wahrscheinlicher, es wird kieselsaures Uranoxyd gebildet, wie diess bei'm Eisenoxyd, wenn es in starkem Feuer verschwindet, der Fall ist. Im Bleifluss No. 2 ersäuft die Uranfarbe nicht so leicht, auch wenn davon viel mehr genommen wird, und die Farbe fällt mit diesem Fluss No. 2 viel intensiver aus. Drei Theile Fluss No. 2 auf 1 Theil Uranoxyd war das passendste Verhältniss.

Unreines Uranoxyd (d. h. solches, wie man es erhält, wenn man die Auflösung der Pechblende in Salpetersäure geradezu, ohne auf das mit niederfallende Eisenoxyd u. s. w. zu achten, mit Pottaschenauflösung präcipitirt) gab mit 3 Theilen Fluss No. 2 schön *Orangegelb*. Zusatz von etwas Eisenoxyd verdunkelte die Farbe wenig. Mit Zusatz von Thonerde bekam ich ein mattes trübes Gelb. Schmolz ich einen Theil der schwarzen Pechblende geradezu mit 3 Theilen Fluss No. 2 am Löthrohr zusammen, so erhielt ich eine schwarze Glasperle, welche, mit Oel angerieben und auf Porcellan aufgetragen, ziemlich schön orangefarben aus der Muffel herauskam.

Liess ich den Uranfarben etwas starkes Feuer geben, so kamen dieselben schmuzig orangegelb heraus.

Brachte ich die Uranfarben zum zweiten Mal in's Muffelfeuer, so kam das *Gelbe* mehr oder weniger rein orangefarbig; das *Orangegelbe* aber schmuzig orange heraus; zuweilen auch schmuzig braungelb.

Zur allgemeinen Malerei, z. B. zum Mischen mit anderen Farben, oder als Grundfarbe, um mit anderen Farben darauf zu malen, konnten die Maler das Uran nicht brauchen.

So schön daher die gelben Uranfarben sind, so erlauben dieselben doch schon *deshalb* keinen allgemeinen Gebrauch, weil sie, ohne an ihrer Schönheit zu verlieren, nicht zwei, viel weniger drei Feuer aushalten, was man aber doch von jeder Porcellanfarbe verlangt, weil der Maler die Farben oder die Malerei immer *wenigstens* zwei Mal in's Feuer bringt.

Aber gleichwohl gestatteten und finden die Uranfarben eine frequente Anwendung, nämlich zum Stupfen der Porcellanwaren, d. h. zum Ueberziehen der Flächen ganzer Service, wobei die Decorirung der Waren (mit Gold u. s. w.) so eingerichtet wird, dass das Aufgetragene mit *einem* Muffelfeuer fertig wird. Solche mit Urangelb ganz überzogene und etwa mit Gold decorirte Service produciren sich prächtig, sind, was die daran verwendete Uranfarbe betrifft, und weil sie nur ein Mal ein Muffelfeuer erhalten, verhältnissmässig zu ihrer Schönheit, wohlfeil, und finden mit Recht viele Liebhaber.

Man sagt oft, das Uran sei zu kostspielig, um dessen Anwendung zu gestatten. Dem ist nicht so. Das Uranpecherz erhält man an seinen Bezugsorten um einen so niederen Preis, dass es, auch in weite Entfernung versendet, nicht hoch zu stehen kommt, um davon vortheilhaften Gebrauch machen zu können. Von der böhmischen Pechblende, welche mehrentheils 75 — 80 p. C. Uranoxyd giebt, kauft man das Pfund zu 6 Kreuzer rhein.

Ich habe den Versuch gemacht, das Uran mit Chrom zu verbinden. Das salpetersaure Uranoxyd gab aber mit chromsaurem Kali keinen Niederschlag. Diese Mischung inspissirt, löste sich in Wasser wieder ganz auf. Ich präcipitirte diese Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali und erhielt einen citronengelben Niederschlag. Gewaschen und getrocknet schmolz ich diesen Niederschlag mit Fluss No. 2 zusammen; ich erhielt einen Glasfluss von graulich-olivengrüner Farbe; dieser, mit Oel angerieben und auf Porcellan aufgestrichen, kam ausgezeichnet schön orange, und zwar schöner als das (unreine) Uranoxyd, aus der Muffel.

Ich bin in Zweifel und habe nicht untersucht, ob obiger Niederschlag wirklich eine chromsaure Uranverbindung war, oder blos Uranoxyd.

Nickeloxyd giebt für sich, als Schmelzfarbe auf Porcellan, nur ein schmuziges unbrauchbares Gelb, ist aber, nach meinen Versuchen, um so besser zu gebrauchen zur Darstellung schöner brauner und gelbbrauner Eisenfarben.

Chromsaure Bleioxyde. Diese gelben bis in's Morgenrothe gehenden prächtigen Farben habe ich, wie Andere, ebenfalls nicht als Porcellanschmelzfarben anwendbar gefunden; mit

Fluss versetzt, erhielt ich damit jedes Mal unreine Farben, zuweilen dreierlei Nüancen: Gelb, Orange und Grün, durch einander. —

Wenn ich 1 Theil orangegelbes chromsaures Blei mit 4 Theilen rothen Bleioxydes zusammenschmolz, so erhielt ich, (aber nicht immer) ein Zinnoberroth, eben so schön, wie man es (wenn man glücklich ist, was aber selten der Fall) erhält, wenn (nach Liebig und Poggendorff, Pogg. Annal. Bd. XXI, S. 580) schmelzender, schwach glühender Salpeter mit chromsaurem Bleioxyd behandelt wird. Die Farbe wollte aber auf Porcellan nicht stehen. Zuweilen bekam ich Orange. Ich habe meine Speculationen mit diesen veränderlichen Farben nicht weiter verfolgt. Doch muss ich noch bemerken, dass das gelbe chromsaure Blei sich zum Mischen mit Chromgrün eignete.

Mit *Wolframsäure* habe ich einige Versuche gemacht, um daraus eine gelbe Porcellanfarbe darzustellen; habe aber in dem Bezug so ungünstige Resultate erhalten, dass ich mich nicht ferner darauf einliess.

Chromsaurer Baryt giebt das schönste Gelb, welches die Porcellanmalerei aufzuweisen hat, und zwar das reine, in's Grünliche schielende *Schwefelgelb.*

Wenn ich nicht irre, so ist diese Farbe bis jetzt noch wenig bekannt und angewendet worden, aber schon vor geraumer Zeit wurde sie von Godon angegeben, und ich will mit der Aufführung derselben hier nichts Neues sagen.

Der chromsaure Baryt ist an sich strengflüssig und erfordert 4½ bis 5 Theile Fluss, wenn die Farbe Glanz erhalten soll. Das daraus mit Fluss No. 1 erhaltene Gelb hat wenig Intensität, dagegen erhält man mit dem Fluss No. 2 ein sattes und so reines Schwefelgelb, dass das Auge nur gerne darauf ruht. Bezüglich seines Verhaltens zu den Flüssen gleicht also der chromsaure Baryt dem Uranoxyd.

Dieses Schwefelgelb aus chromsaurem Baryt ist, in so weit ich dasselbe kennen gelernt habe, eine gutartige, brauchbare Farbe. Es hält mehrere Muffelfeuer aus, ohne dadurch an seiner Schönheit zu verlieren; springt nicht leicht ab, wenn es nicht zu dick aufgetragen wird; lässt sich mit Chromgrün mischen, giebt damit verschiedene Gelbgrüne, und verträgt sich

ach wahrscheinlich mit den Bleifarben, weil seine Mischung elbst bleihaltig ist. Auf der bleihaltigen Glasur des Steingutes eht dasselbe vorzugsweise gut.

Unter die Glasur auf Porcellanbiscuit gemalt, bekommt man n Scharffeuer mit chromsaurem Baryt ein *Grasgrün*, dessen inste Pinselstriche scharfe Begrenzung behalten, nicht aus-iessen, nach dem technischen Ausdruck.

Grün. Mit den alten *Kupfergrünen*, deren mangelhafte ligenschaften die Porcellanmaler, so lange das Chromgrün noch icht bekannt war, in manche unangenehme Verlegenheit ver-etzte, habe ich mich nicht abgegeben, sondern blos mit dem, ir den Porcellanmaler so sehr schätzbaren *Chromgrün.*

Ich habe verschiedene Methoden, das grüne Chromoxydul arzustellen, versucht, und habe, wie Andere, gefunden, dass as aus Chromquecksilber dargestellte, der Porcellanmalerei das chönste Chromgrün liefert. Bei Bereitung des chromsauren uecksilberoxyduls habe ich keinen Unterschied bemerkt, ob ich ie Quecksilbersolution in die Auflösung des chromsauren Kali's oss, oder umgekehrt, letztere in den Quecksilbersalpeter; ich abe in dem Product ferner keine Differenz wahrgenommen, ob h von dem Quecksilbersalpeter einen Ueberschuss bleiben liess, der umgekehrt, von dem chromsauren Kali. Nach dem Glü-en des, nach diesen verschiedenen Verfahren erhaltenen, chrom-auren Quecksilberoxyduls habe ich ohne Ausnahme ein Chrom-xydul erhalten, welches auf Porcellan ein gleichmässig schö-es Grün gab. Man bekommt aber aus dem Chromquecksilber ach dem Glühen kaum 18 p. C. Chromgrün, wie auch die töchiometrische Zusammensetzung des ersteren beweist, und venn man nicht im Grossen arbeitet und das Quecksilber beim lühen seiner Chlorverbindung nicht in Retorten oder deren mit Vasser versehenen Vorlagen auffängt, so kommt die Farbe heuer zu stehen.

Ich habe aber beim Darstellen des chromsauren Quecksilberoxy-uls ein grünes *Nebenproduct* zu erhalten versucht und erhalten. Wenn man nämlich das Chromquecksilber aus dem chromsauren Kali lurch Quecksilbersalpeter niedergeschlagen, und sich der mennigro-he Niederschlag abgesetzt hat, so findet man, bei Anwendung eines Jeberschusses an chromsaurem Kali, eine gelbgrüne Flüssig-keit obenauf stehen. Diese gelbgrüne Flüssigkeit scheint um

so mehr freie Chromsäure zu enthalten, je saurer die Mercurlösung war. Durch Alkalien lässt sich daraus nichts niederschlagen. Um das darin noch erhaltene Pigment nicht zu verlieren, versetzte ich diese Flüssigkeit mit etwas Kupfersulphat, welches damit nur eine schwache Trübung hervorbrachte, und präcipitirte hierauf mit kohlensaurem Kali. Der erhaltene Niederschlag war ein Mal zeisiggrün, das andere Mal papageigrün. Gewaschen, getrocknet und mit Fluss versetzt, gab dieser Niederschlag auf Porcellan eine freundliche papageigrüne Schmelzfarbe, die aber freilich wenig Körper hatte. Nun ist aber bekanntlich das schönste Chromgrün etwas dunkel, düster. Ich mischte deshalb das papageigrüne Nebenproduct unter das Chromgrün, und hob dadurch, wie ich berechnet hatte, den Ton des Chromgrünes zu einem höheren *Grasgrün*, erreichte dadurch aber noch besonders einen Mehrgewinn von 25—30 p. C. an grüner Farbe.

Das, aus einer Mischung von chromsaurem Kali und Salmiak durch Glühen u. s. w. dargestellte Chromoxydul ist auf Porcellan schmuzig und durchaus unbrauchbar. Digeriren desselben mit starker Salpetersäure, um etwa vorhandenes Eisen- oder Manganoxyd daraus zu entfernen, verbessert die Farbe desselben nicht.

Zum Chromgrün war nur ein bleifreier oder wenigstens ein bleiarmer Fluss, wie Fluss No. 1, zu gebrauchen; auf 3—3½ Theile desselben 1 Theil Chromoxydul. Ich habe nicht für nöthig gefunden, die Farbe vorher zu schmelzen, im Gegentheil, in diesem Fall bekam die Farbe leichter Risse. Mit Flüssen von stärkerer Bleihaltigkeit als No. 1, z. B. mit Fluss No. 2, bekam das Grün rothe Schmuzflecken, Rostflecken, nach dem Ausdruck der Porcellanmaler.

Unter die Glasur ist das Chromgrün vortrefflich, weil es nicht ausfliesst.

Zur Hervorrufung oliven-pistaciengrüner u. s. w. Farbentöne dienten neben chromsaurem Bleioxyd und chromsaurem Baryt, die, gewöhnlich dazu gebrauchten alten gelben Farben aus Antimon, Eisen, Zink und Blei.

Wenn ich eine Auflösung von viel (5 Th.) chromsaurem Kali mit wenig schwefelsaurem Kupferoxyd (1 Th.) heiss mischte, so erhielt ich einen geringen orangegelben Präcipitat.

Diesen abfiltrirt, und die Flüssigkeit mit kohlens. Kali versetzt, bis kein Brausen mehr erfolgte, gab einen rothbraunen Niederschlag. Filtrirte ich diesen ab, und setzte wieder (1 Th.) Kupfersulphat hinzu, so kam wieder der rothbraune Präcipitat zum Vorschein. Abfiltriren und Versetzen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali hatte einen, dem oben erwähnten Nebenproduct ähnlichen, papageigrünen Niederschlag zur Folge, welcher auch eine Schmelzfarbe von ähnlicher Nüance darbot. Weder der orange, noch der rothbraune Niederschlag, waren zu Porcellanfarben zu gebrauchen; ich verwendete diese Niederschläge als Kupferoxyd zu Schwarz.

Ohne Zweifel sind aber alle diese Niederschläge Modificationen einer chromsauren Kupferverbindung.

Bei einem andern Versuch, bei welchem ich aber kein Verhältniss anzugeben weiss, mischte ich eine Auflösung von chromsaurem Kali mit einer Kupfervitriollösung, wobei kein Niederschlag entstand. Der darin mit kohlensaurem Kali hervorgebrachte Niederschlag war schmuzig olivengrün. Ich goss Schwefelsäure hinzu, bis der Niederschlag wieder aufgelöst war, und fällte dann wieder mit Kali. Der Niederschlag war nun sehr schön zeisiggrün, gab mit Fluss No. 1 am Löthrohr geschmolzen ein Glas, das inwendig leberbraun, an den Aussenflächen aber hellgrün war, mit Oel angerieben und auf Porcellan gestrichen aber papageigrün aus der Muffel kam. Ich habe diese Versuche nicht weiter verfolgt, und will durch Mittheilung dieser wenigen Versuche nur Winke und Veranlassung geben zu deren weiterer Verfolgung. Zu bemerken ist noch, dass diese Chromkupferfarben auch schöne *Oelfarben* sind.

Blaugrün. Wenn man (nach der Vorschrift von Dumas, dessen Handbuch der angewandten Chemie, II, 752) 1 Theil Chromoxydul mit 2 Theilen Kobaltoxyd im Scharffeuer behandelt und die erhaltene halbgeschmolzene Masse mit 3 Theilen Fluss No. 1 versetzt, so bekommt man ein düsteres Blaugrün, das nicht producibel ist. Das ist die französische Vorschrift zu schönem Blaugrün nicht.

Ich habe versucht, diese Farbe auf andere Weise darzustellen. Ich mischte concentrirte Auflösungen von salpetersaurem Kobaltoxyd und chromsaurem Kali zusammen. Da ich keinen Niederschlag von chromsaurem Kobaltoxyd erhielt, wie ich vermuthet hatte, so fällte ich alles Fällbare mit kohlensaurer Kaliflüssigkeit. Der erhaltene

Niederschlag war schwärzlich-violett, und gab mit Fluss No. 1 auf Porcellan ein Blaugrün, das zwar schöner war, als das ersterwähnte, aber doch noch lange nicht schön genug, um mit dem, anderwärts in Deutchland verfertigten Blaugrün einen Vergleich aushalten zu können. Ich muss gestehen, dass mir die Darstellung eines schönen Blaugrüns, meiner vielen diessfallsigen Versuche ungeachtet, nicht gelingen wollte.

Blau. Eine Mischung aus 2 Zinkoxyd, 4 phosphorsaurem Kobaltoxyd und 3 Alaunerdesilicathydrat (erhalten durch Zersetzung einer Alaunauflösung mit einer Auflösung von Wasserglas und einer entsprechenden Menge Kali, um den unzerlegt gebliebenen Antheil Alaun zu zersetzen, resp. dessen Thonerde abzuscheiden) gab ein sehr schönes in's Röthliche spielendes Dunkelblau *unter die Glasur*, nämlich zum Tunken des Biscuits.

Die 3 zarten Präcipitate wurden, ohne vorher geschmolzen zu werden, blos in Wasser auf's Feinste vertheilt.

Zum Bemalen des Biscuits konnte diese Mischung nicht gebraucht werden; sie floss aus.

Eine Mischung aus 1 phosphorsaurem Kobaltoxyd und 3 Fluss No. 1 gab geschmolzen ein prächtiges, sattes, in's Röthliche schielendes Blau; mit Oel angerieben und auf Porcellan dem Muffelfeuer ausgesetzt, kam dasselbe zuweilen zwar eben so schön wieder heraus; zuweilen aber auch insofern mangelhaft, als es an den dünn aufgetragenen Stellen grau hervorguckte; wurde dasselbe nur etwas zu dick aufgetragen, so bekam es, eingeschmolzen, leicht Risse und sprang ab.

Meine ferneren Versuche, dieses Blau, welches den von den Malern geschätzten röthlichen Farbenton hat, untadelhaft darzustellen, sind missglückt.

Nahm ich zu dem phosphorsauren Kobalt einen Bleifluss, z. B. Fluss No. 2, so kam die farbe jedes Mal grauschwarz aus der Muffel.

Das phosphorsaure Kobalt verträgt sich nicht mit Blei, und taugt weder zum Mischen und Nebeneinanderauftragen mit anderen Farben, die einen Bleifluss haben, noch überhaupt zum allgemeinen Gebrauch.

Eine Mischung aus 3 phosphorsaurem Kobaltoxydhydrat, und

2 grünem Chromoxydul gab, mit 12 Fluss No. 1 zusammengeschmolzen, ein schlechtes Blaugrün.

Die geschmolzene Mischung aus 1 Kobaltoxyd, 2 Zinkoxyd und 6 Fluss No. 2 gab auf Porcellan ein *schönes Kornblumenblau*, das nicht rissig wurde und überhaupt untadelhaft und brauchbar war.

Schwarz. Ein vorzügliches Sammtschwarz auf die Glasur erhielt ich aus:

6 böhm. Pechblende
4 Manganoxyd (geglüht. Braunstein)
3 geglühtem Kobaltoxyd
2 Kupferoxyd
2 Eisenhammerschlag und
30 Fluss No. 2.

Eine Menge anderer Versuche lasse ich hier unerwähnt, weil die Resultate derselben weniger erwähnenswerth sind, und schliesse nun diese Abhandlung mit dem Bedauern, dass ich meine Versuche mit Porcellanfarben nicht *da* beginnen konnte, wo ich dieselben beendigen musste. Viele neue speculative Ideen, zu deren Erzeugung die ungünstigen Resultate meiner Versuche eben so viel Stoff abgaben, als die weniger ungünstig ausgefallenen, und von deren Ausführung hier und da etwas Erspriessliches wäre zu erwarten gewesen, blieben leider unrealisirt.

II.

Ueber einige wolframsaure Verbindungen,

von

E. F. Anthon.

Wolframsäure mit Baryt.

a) Einfach wolframsaurer Baryt.

Man erhält den einfach wolframsauren Baryt durch doppelte Wahlverwandtschaft aus einem einfach wolframsauren Alkali und einem löslichen Barytsalz, oder durch Kochen von frisch gefälltem kohlensaurem Baryt mit Wolframsäurehydrat.

Der einfach wolframsaure Baryt ist weiss, pulverförmig, unlöslich in Wasser, leuchtet stark beim Glühen, und backt dabei etwas zusammen, ohne sein Gewicht zu verändern; er ist

zersetzbar durch aufgelöste und schmelzende Alkalien, so wie durch stärkere Säuren, gleich allen übrigen unlöslichen wolframsauren Verbindungen. In kochender wässeriger Kleesäure ist er löslich; nach dem Erkalten trübt sich aber die Auflösung. In siedender Phosphorsäure ist er unlöslich.

Er besteht in 100 Theilen aus:

Baryt . . .	39
Wolframsäure . .	61.

Er verbindet sich nicht mit Wasser zu Hydrat.

b) Doppelt wolframsaurer Baryt.

Der doppelt wolframsaure Baryt wird als Hydrat erhalten, wenn man ein lösliches Barytsalz mit irgend einem doppelt wolframsauren Alkali niederschlägt.

Er ist weiss, unlöslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur; in siedendem hingegen scheint er etwas löslich zu sein, da in dem damit gekochten Wasser durch Schwefelsäure eine geringe Trübung entsteht. Auch trübt sich die filtrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten etwas. Er löst sich nur unvollständig in siedender wässeriger Kleesäure. Mit Borax giebt er bei geringem Zusatz ein klares, farbloses, bei grösserem Zusatz ein weisses, undurchsichtiges, opalisirendes Glas. Beim Glühen für sich verliert er sein Wasser und wird gewöhnlich gelblich.

Das Hydrat besteht in 100 Theilen aus:

Baryt . . .	21
Wolframsäure . .	66
Wasser . . .	13.

Im wasserfreien Zustand besteht er aus:

Baryt . . .	24,14
Wolframsäure .	75,86.

Wolframsäure mit Strontian.

a) Einfach wolframsaurer Strontian.

Der einfach wolframsaure Strontian kann auf dieselbe Weise dargestellt werden, wie der einfach wolframsaure Baryt.

Er ist ein weisses, zart anzufühlendes, in Wasser unlösliches Pulver, backt beim Glühen zusammen, und ist dann rauh und hart. Er ist in wässeriger heisser Oxalsäure vollständig löslich. Diese Auflösung wird von Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure nicht verändert; Schwefelsäure hingegen bewirkt

darin einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Strontian. Nach dem Erkalten trübt sich ebenfalls die Auflösung, und es scheidet sich ein zarter, milchiger Niederschlag aus, welcher vielleicht oxalwolframsaurer Strontian ist. Mit Borax giebt er beim geringen Zusatz ein klares, farbloses, bei grösserem Zusatz ein weisses, emailartiges Gas. Bei einem gewissen Zusatz erhält man oft ein klares Glas, in welchem beim Erkalten weisse undurchsichtige Kryställchen entstehen.

Der einfach wolframsaure Strontian besteht in 100 Theilen aus:

Strontian . . .	30
Wolframsäure . .	70.

Ein Hydrat davon scheint eben so wenig als wie vom analogen Barytsalz zu existiren.

b) Doppelt wolframsaures Strontian.

Analog dem doppelt wolframsauren Baryt darstellbar, und zwar eben so wie jener als Hydrat sich niederschlagend.

Weiss, pulverförmig, in Wasser von gewöhnlicher Temperatur unauflöslich, beim Glühen sein Wasser verlierend, wobei er erst grau, dann bläulich, grün und zuletzt gelb wird. Er giebt beim Glühen kein so blendendes Licht von sich, als wie der einfach wolframsaure Strontian. In heisser Phosphorsäure und Oxalsäure ist er völlig löslich. Zum Boraxglas verhält er sich wie das analoge Barytsalz.

In 100 Theilen besteht das Hydrat aus:

Strontian . . .	15
Wolframsäure . .	72
Wasser	13.

Im geglühten Zustande hingegen aus:

Strontian . . .	17,24
Wolframsäure . .	82,76.

Wolframsäure mit Manganoxydul.

a) Einfach wolframsaures Manganoxydul.

Wird erhalten durch doppelte Wahlverwandtschaft aus einem möglichst neutralen, auflöslichen Manganoxydul und einem einfach wolframsauren Alkali.

Es ist auf die eben angegebene Weise (nämlich als Hydrat) dargestellt, ein grauweisses Pulver, welches unlöslich in Wasser ist, beim Kochen mit Wasser sich nicht verändert, von

Aetzkalilauge leicht auf die Weise zersetzt wird, dass sich einfach wolframsaures Kali bildet und Manganoxydul ausgeschieden wird. Die stärkeren Säuren wirken in der Siedhitze wie gewöhnlich auch auf diese Verbindung. In kalter Salpetersäure ist es unlöslich, wodurch es sich von dem doppelt wolframsauren Manganoxydul unterscheidet. Es ist völlig löslich in erwärmter Phosphor- und Oxalsäure; sehr unvollständig in siedender Essigsäure. Beim Erhitzen bis zum Glühen verliert es die Hälfte seines Wassers, und erscheint dann als schmuzig hellgelbes Pulver, bei starkem Glühen schmilzt es etwas zusammen, wobei es vermuthlich die andere Hälfte seines Wassers verliert. Gegen schmelzenden Borax verhält es sich wie die Oxyde des Mangans für sich.

Als Hydrat besteht es in 100 Theilen aus:

Manganoxydul . . .	22
Wolframsäure . . .	67
Wasser	11.

Im wasserfreien Zustande aus:

Manganoxydul . .	24,72
Wolframsäure . .	75,28.

b) Doppelt wolframsaures Manganoxydul.

Das doppelt wolframsaure Manganoxydul erhält man im Zustande des Hydrates, wenn man ein auflösliches Manganoxydulsalz mit einem doppelt wolframsauren Alkali niederschlägt.

Das Hydrat ist weiss, pulverförmig, unlöslich in Wasser, löslich in Phosphorsäure, Oxalsäure und kalter Salpetersäure. Die salpetersaure Auflösung trübt sich, wenn man sie zum Sieden erhitzt, indem sie wasserfreie Wolframsäure niederschlägt. Die kalte Auflösung scheint daher salpeterwolframsaures Manganoxydulhydrat zu enthalten, welches als solches in der Siedhitze nicht fortbestehen kann. Durch Glühen geht es in die wasserfreie Verbindung über, und erscheint dann als ein gelbes Pulver. Gegen schmelzenden Borax verhält es sich wie das einfach saure Salz.

Das Hydrat besteht in 100 Theilen aus:

Manganoxydul . . .	12
Wolframsäure . . .	79
Wasser	9.

Im wasserfreien Zustande aus:

Manganoxydul . . .	13,1
Wolframsäure . . .	86,81.

Wolframsäure mit Kadmiumoxyd.

a) Einfach wolframsaures Kadmiumoxyd.

Als Hydrat erhält man dasselbe, wenn man zu einer Auflösung eines Kadmiumsalzes ein einfach wolframsaures Alkali bringt.

Es ist weiss, pulverförmig, unlöslich in Wasser, völlig löslich in Ammon zu wolframsaurem Kadmiumoxyd-Ammon; ferner löslich in heisser Phosphor- und Oxalsäure. Beim Erhitzen sich röthlich oder gelblich färbend, unter Verlust seines Wassers; beim Glühen blauschwarz werdend und stark zusammenbackend. Mit Borax giebt es bei geringem Zusatz ein klares, farbloses oder etwas gelb gefärbtes, bei grösserem Zusatz ein weisses trübes Glas.

Das Hydrat besteht in 100 Theilen aus:

Kadmiumoxyd . . .	33
Wolframsäure . . .	59
Wasser	8.

Im wasserfreien Zustande aus:

Kadmiumoxyd . . .	35,87
Wolframsäure . . .	64,13.

b) Doppelt wolframsaures Kadmiumoxyd.

Man stellt dasselbe ebenfalls durch doppelte Wahlverwandtschaft dar, wobei es aber nicht als Hydrat, sondern als wasserfreie Verbindung niederfällt.

Es ist weiss, pulverförmig, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Ammon, ferner in Phosphor-, Essig- und Oxalsäure; wird beim Erhitzen grau, dann gelb und backt in starker Rothglühhitze zusammen. Mit Borax giebt es bei geringem Zusatz ein gelbliches, klares, bei grösserem ein trübes, gelblichweisses Glas.

Es besteht in 100 Theilen aus:

Kadmiumoxyd . . .	22
Wolframsäure . . .	78.

Wolframsäure mit Zinnoxydul.

a) Einfach wolframsaures Zinnoxydul.

Man stellt dasselbe dar, indem man möglichst neutrale Zinnsalzauflösung mit einem einfach wolframsauren Alkali vermischt; es fällt hierbei als Hydrat nieder.

Das Hydrat des einfach wolframsauren Zinnoxyduls ist ein

gelbes, in Wasser unlösliches Pulver; es ist löslich in Aetzkalilauge, langsam löslich in siedender Phosphorsäure, dagegen schnell in Oxalsäure. Beim Uebergiessen mit etwas starker Chlorwasserstoffsäure verwandelt es sich sogleich in schön blaues Wolframsuboxyd, und sich auflösendes Zinnchlorür. Ein Zusatz von Salpetersäure macht die blaue Farbe augenblicklich verschwinden, indem sie wieder durch Oxydation die gelbe hervorruft. Das auf diese Weise dargestellte Wolframsuboxyd oxydirt sich an der Luft nicht so leicht wieder, als das mittelst Wasserstoffgas auf nassem Wege dargestellte. Es ist dieses ein schöner Versuch, um in Vorlesungen augenblicklich die desoxydirende Kraft des Zinnchlorürs auf eine artige Weise zu zeigen. Beim Erhitzen wird das einfach wolframsaure Zinnoxydulhydrat unter Verlust seines Wassers braun, und durch Glühen backt es zusammen. Es löst sich nur langsam, und zwar in geringen Mengen zu einem klaren, farblosen Glase, in schmelzendem Borax auf.

Das Hydrat besteht in 100 Theilen aus:

Zinnoxydul . . .	28
Wolframsäure . . .	50
Wasser	22.

Die wasserfreie Verbindung hingegen aus:

Zinnoxydul . . .	35,90
Wolframsäure . .	64,10.

Wolframsäure mit Bleioxyd.

a) Einfach wolframsaures Bleioxyd.

Durch doppelte Wahlverwandtschaft aus einem löslichen Bleisalze und einem einfach wolframsauren Alkali wird das einfach wolframsaure Bleioxyd im wasserfreien Zustand erhalten.

Es ist weiss, pulverförmig, unlöslich in Wasser, löslich in heisser Aetzkalilauge, unlöslich in kalter Salpetersäure. Beim Erhitzen wird es erst grau und dann gelblich. In der Rothglühhitze schmelzbar, und beim Erkalten krystallinisch erstarrend. Mit schmelzendem Borax giebt es je nach dem verschiedenen Zusatz, entweder ein klares, während des Erkaltens gelb erscheinendes, oder ein undurchsichtiges weisses Glas.

Als ich, um eine Legirung von Blei und Wolfram zu erhalten, wolframsaures Blei mit Kohle mischte, und einer sehr heftigen Hitze aussetzte, erhielt ich Metallkügelchen, welche

theils Blei ohne Wolframgehalt, theils Wolfram ohne Bleigehalt waren. Die Ursache, warum wenigstens die Bleikügelchen sich nicht zu einem Kegel zusammen begaben, war einzig und allein die, dass sich dieselben an die unverbrannt gebliebenen Kohlenstückchen anlegten, und vermöge ihres geringen Gewichtes sich nicht auf den Boden des Tiegels begeben konnten. Der andere Umstand jedoch, dass jedes Metall sich für sich allein reducirte, dürfte darin seinen Grund haben, dass beide Metalle keine Verwandtschaft zu einander haben, und sich daher auch nicht zusammenschmelzen lassen.

Das einfach wolframsaure Bleioxyd besteht aus:

Bleioxyd . . .	48,4
Wolframsäure . .	51,6.

Wolframsäure mit Eisenoxydul.

a) Einfach wolframsaures Eisenoxydul.

Man erhält dasselbe als Hydrat, wenn man ein aufgelöstes Eisenoxydulsalz mit einer Auflösung eines einfach wolframsauren Alkali's micht.

Es ist hellbraun, unlöslich in Wasser, mit gelber Farbe in warmer Oxalsäure löslich, ferner löslich in siedender Phosphorsäure, unlöslich in kalter Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, aber völlig zersetzbar durch diese letzteren Säuren in der Siedhitze. Beim Erhitzen wird es dunkler braun, und verliert die Hälfte seines Wassers, nämlich $1\frac{1}{2}$ M.-Gew. Es giebt mit Borax vor dem Löthrohr ein mehr oder minder braunes, bei nicht zu grossem Zusatz klares Glas.

Das Hydrat besteht in 100 Theilen aus:

Eisenoxydul . . .	20
Wolframsäure . . .	64
Wasser	16.

Im wasserfreien Zustande besteht es aus:

Eisenoxydul . . .	23,81
Wolframsäure . . .	76,19.

b) Doppelt wolframsaures Eisenoxydul.

Setzt man zu einer Auflösung eines Eisenoxydulsalzes ein aufgelöstes doppelt wolframsaures Alkali, so erhält man einen zimmtbraunen Niederschlag, welcher sich beim Umschütteln der Flüssigkeit zu einem käseartigen, braunrothen Klumpen zusammenbegiebt, und die Eigenschaft hat, selbst unter der Flüssig-

keit bald so zu erhärten, dass man ihn zwischen den Fingern zu einem Pulver zerreiben kann.

Im trocknen Zustande, und zwar als Hydrat, erscheint das doppelt wolframsaure Eisenoxydul als ein rost- oder hell schmuzbraunes Pulver; es ist unlöslich in Wasser, löslich in heisser Phosphor- und Oxalsäure. Beim Glühen verliert es sein Wasser, wird dunkler und backt etwas zusammen. Mit schmelzendem Borax giebt es ein braunes, klares, bei grösserem Zusatz fast schwarzes Glas.

Im Zustande des Hydrats besteht es in 100 Theilen aus:

Eisenoxydul . . .	12
Wolframsäure . . .	82
Wasser	6.

Im wasserfreien Zustande aus;

Eisenoxydul . . .	12,77
Wolframsäure . . .	87,23.

Wolframsäure mit Kobaltoxyd.

a) Einfach wolframsaures Kobaltoxyd.

Das einfach wolframsaure Kobaltoxyd wird durch doppelte Wahlverwandtschaft dargestellt.

Getrocknet ist es ein violettes, in Wasser unlösliches Pulver, in erwärmtem Ammon ist es löslich, ferner löslich in erwärmter Essig- und Phosphorsäure, unvollständig in Oxalsäure. In kalter Salpetersäure ist es unlöslich. Beim Rothglühen verliert es sein Wasser, und wird grünlichblau, bei stärkerem Glühen wird es blauschwarz und backt etwas zusammen. Zu schmelzendem Borax verhält es sich wie freies Kobaltoxyd.

Das Hydrat besteht in 100 Theilen aus:

Kobaltoxyd . . .	21
Wolframsäure . . .	68
Wasser	11.

Im wasserfreien Zustande aus;

Kobaltoxyd . . .	23,60
Wolframsäure . . .	76,40.

b) Doppelt wolframsaures Kobaltoxyd.

Durch doppelte Wahlverwandtschaft aus einem auflöslichen Kobaltsalz und einem doppelt wolframsauren Alkali, wobei es als Hydrat niederfällt.

Im trocknen Zustande ist das Hydrat ein rothbraunes Pulver,

in Wasser unlöslich, löslich in erwärmtem Ammon, in Essig- und Phosphorsäure, nicht oder nur unvollständig in Oxalsäure.

Das Hydrat besteht in 100 Theilen aus:

Kobaltoxyd . . .	13
Wolframsäure . . .	78
Wasser	9.

Das wasserfreie Salz aus:

Kobaltoxyd . . .	14,28
Wolframsäure . . .	85,72.

Wolframsäure mit Nickeloxyd.

a) Einfach wolframsaures Nickeloxyd.

Wird als Hydrat erhalten, wenn man eine Auflösung eines Nickelsalzes mit einem einfach wolframsauren Alkali niederschlägt.

Es ist hellgrün, pulverförmig, unlöslich in Wasser, löslich in erwärmtem Ammon, in siedender Essig- und Phosphorsäure, unlöslich in Oxalsäure; wird beim Erhitzen unter Verlust seines Wassers braungelb, und giebt mit schmelzendem Borax in nicht zu grossem Zusatz ein klares, braunes Glas.

Als Hydrat besteht es in 100 Theilen aus:

Nickeloxyd . . .	18
Wolframsäure . . .	54
Wasser	28.

Im wasserfreien Zustande aus:

Nickeloxyd . . .	25,00
Wolframsäure . .	75,00.

b) Doppelt wolframsaures Nickeloxyd.

Versetzt man eine Auflösung von salpetersaurem Nickeloxyd mit einem doppelt wolframsauren Alkali, so erhält man diese Verbindung als Hydrat, als einen Niederschlag, welcher beim Umschütteln der Flüssigkeit sich zu einem Klumpen zusammenbegiebt, welcher, wenn man ihn heraus nimmt, etwas knetbar und klebrig ist, und an der Luft gleich dem doppelt wolframsauren Eisenoxydul, aber nicht so schnell wie dieses, erhärtet.

Es ist hellgrün, und wenn es in dünnen Schichten erhärtet ist, etwas durchscheinend. Zerrieben giebt es ein lichtgrünes Pulver, welches beim Uebergiessen mit Wasser wieder einen käesartigen Klumpen bildet und knetbar wird. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist es unlöslich, hingegen in erwärmter Phosphor- und Essigsäure löslich; in Oxalsäure ist es

nicht, oder nur unvollständig löslich; wird beim Erhitzen, und zwar noch vor dem Glühen, braun. Bei starker Rothgluth backt es etwas zusammen. Mit schmelzendem Borax giebt es ein klares braunes Glas, bei grösserem Zusatz ein undurchsichtiges schmuzig grangelbes.

Das Hydrat besteht in 100 Theilen aus:

Nickeloxyd . . .	11
Wolframsäure . . .	77
Wasser	12.

Im wasserfreien Zustande aus:

Nickeloxyd . . .	12,50
Wolframsäure . .	87,50.

Wolframsäure mit Kupferoxyd.

a) Einfach wolframsaures Kupferoxyd.

Dasselbe wird im Zustande des Hydrats erhalten, wenn man eine Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit einem einfach wolframsauren Alkali niederschlägt.

Es ist ein hellgrünes, in Wasser unlösliches Pulver; nach dem völligen Auswaschen geht es aber gern milchig durchs Filter. Es löst sich in Ammon zu wolframsaurem Kupferoxyd-Ammon, ferner in Phosphor- und Essigsäure; in Oxalsäure ist es unlöslich, und wird beim Erhitzen gelbbraun. In der Rothglühhitze schmilzt es zu einer nach dem Erkalten chocolatenbraunen krystallinischen Masse, welche im Innern öfters Höhlungen hat, die mit Krystallgruppen angefüllt sind, welche unter einem guten Mikroskop als sechsseitige, durchsichtige, dunkel weingelbe Prismen erscheinen. Löst sich bei nicht zu grossem Zusatz in Borax zu einem grünen klaren Glase auf. Bei grösserem Zusatz wird die Perle trüb und gelblich.

Das Hydrat besteht in 100 Theilen aus:

Kupferoxyd . . .	23
Wolframsäure . . .	66
Wasser	11.

Im wasserfreien Zustande aus:

Kupferoxyd . . .	25,84
Wolframsäure . . .	74,16.

b) Doppelt wolframsaures Kupferoxyd.

Dasselbe wird durch doppelte Wahlverwandtschaft aus einem auflöslichen Kupferoxydsalz und einem doppelt wolframsauren Alkali erhalten. Es fällt dabei als Hydrat nieder.

Es ist hellgrün, unlöslich in Wasser, unvollständig löslich in Ammon, schwillt beim Uebergiessen mit Salpetersäure etwas gallertartig an, ohne sich darin aufzulösen. Durchs Glühen wird es braun, und schmilzt endlich etwas zusammen, wobei es zuweilen blumenkohlenartige Auswüchse bekommt und dann dunkel bleigrau erscheint. Mit Borax giebt es ein klares, grünes, bei grösserem Zusatz trübes, schmuziggelbes Glas.

Das Hydrat besteht in 100 Theilen aus:

Kupferoxyd .	12
Wolframsäure .	76
Wasser . .	12.

Im wasserfreien Zustande aus:

Kupferoxyd .	13,64
Wolframsäure	86,36.

Wolframsäure mit Silberoxyd.

a) Doppelt wolframsaures Silberoxyd.

Durch doppelte Wahlverwandtschaft im wasserfreien Zustande darstellbar. Weiss, pulverförmig, unlöslich in Wasser, löslich in Ammon und Aetzkalilauge, unvollständig oder gar nicht löslich in Phosphor- und Essigsäure, mit bräunlicher Farbe in siedender Oxalsäure löslich. Es wird bei gelindem Erhitzen braun, bei stärkerem braungrau. Beim starken Rothglühen bekommt es ein metallisches Ansehen, und backt stark zusammen.

Es besteht in 100 Theilen aus:

Silberoxyd . .	31
Wolframsäure .	69.

III.

Versuche über die hemmende Wirkung verschiedener Gase auf die Wasserbildung durch Platinschwamm,

von

Wilhelm Karl Henry *).

(Aus the Lond. and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of Science, third Series No. 55, November 1836, S. 324.)

Die sonderbare Kraft gewisser Gase, die Wirkung fein

*) Jameson's Journ. Bd. XI, S. 99 und 331.

zertheilten Platins auf Mischungen von Sauer- und Wasserstoff zu verzögern, wurde zuerst kurz nach Döbereiner's Entdeckung beobachtet und bekannt gemacht. Um dieselbe Zeit wurde sie auch vom Dr. Henry*) während seiner Untersuchungen über die Anwendung des Platins zur Analyse zusammengesetzter Gasmischungen bemerkt. Neuerlich hat Dr. Faraday**) ähnliche hemmende Einwirkungen beschrieben, die auf die Wirksamkeit zubereiteter Platten von demselben Metalle Einfluss hatten. Es sind verschiedene Erklärungsarten dieser Erscheinungen in Vorschlag gekommen. Dr. Turner (in der 5ten Ausgabe seiner Chemie, S. 647) macht folgende Bemerkung: Man könnte versucht sein anzunehmen, dass diese Gase dadurch wirken, dass sie die Oberfläche des Metalles verunreinigen, obgleich in einiger Hinsicht diese Erklärung nicht befriedigend ist. In der bereits erwähnten Arbeit Dr. Henry's (S. 282) wird gesagt, dass diese Eigenschaft bei denjenigen Gasen am merkwürdigsten sei, welche die stärkste Anziehung zum Sauerstoffe haben, und man müsse wahrscheinlich dem Grade dieser Anziehung viel mehr, als irgend einer aus ihren Verhältnissen zum Wärmestoffe entspringenden Wirksamkeit die verschiedenen Kräfte zuschreiben, welche die Gase in dieser Hinsicht zeigen. Endlich spricht sich Dr. Faraday, der zuletzt über diesen Gegenstand geschrieben hat, darüber (§ 655) folgendermaassen aus: Ob die durch solche kleine Mengen gewisser Gase hervorgebrachte Wirkung von irgend einer directen Wirkung abhängt, die sie auf die Theilchen des Sauer- und Wasserstoffes äussern mögen, und vermittelst deren die letzteren eine geringere Neigung sich zu verbinden erhalten, oder ob sie davon abhängt, dass dieselben die Wirkung der Platte auf einige Zeit modificiren (denn sie bringen keine wirkliche Veränderung auf dieselbe hervor), indem sie dieselbe durch die Wirksamkeit einer stärkeren Anziehung, als die des Wasserstoffes, umgeben, oder auf eine noch andere Weise, muss noch durch ausgedehntere Versuche entschieden werden. In der Hoffnung, die Natur dieser anziehenden Erscheinungen der Gas-

*) Phil. Trans. 1824 S. 266 (oder Phil. Mag. First Series Bd. LXV, S. 272.

**) Ebendaselbst 1834, S. 71.

Chemie zu erläutern, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Nach der Angabe aller oben erwähnten Chemiker haben Kohlenoxydgas und ölbildendes Gas die Eigenschaft der hemmenden Einwirkung im höchsten Grade. Ich habe diese Gase gewählt, da sie zu Versuchen geeigneter sind, als andere, welche dieselbe Eigenschaft zeigen, weil, wie Dr. Faraday bezeugt, sie die Verbindung hindern, ohne die Kraft des Platins (644 und 6) auch nur im Geringsten zu beeinträchtigen oder einen Einfluss darauf zu haben, und daher die Erscheinung in ihrer einfachsten Form darbieten. Das dazu angewendete Platin war von verschiedener Art: 1) Platten, die nach Dr. Faraday's Methode zubereitet waren (605); 2) Schwamm, bereitet durch Calcination des salzsauren Platin-Ammoniaks; dieser war entweder allein, oder vermittelst Porcellanerde zu kleinen Kugeln geformet; 3) schwarzes durch Zusatz von Alkohol zu der Auflösung von Platinchlorür in Kali nach Liebig's Methode niedergeschlagenes Pulver.

1 Kohlenoxydgas. — Zu einer Mischung von Sauer- und Wasserstoff, in Mengen, wie sie zur Bildung des Wassers erforderlich sind, wurde Kohlenoxydgas zugesetzt, so dass es $\frac{1}{12}$, $\frac{1}{19}$ und $\frac{1}{30}$ des ganzen Volumens bildete. Die vorbereitete Platte verursachte bei ihrer Anwendung keine merkliche Verminderung, auch wurde in keiner der drei Mischungen während drei oder vier Stunden eine Veränderung bemerkt. Den folgenden Morgen war eine zwar merkliche, aber doch geringe Verminderung in allen sichtbar.

Da die Gasproducte eine genaue Analyse blos über Quecksilber zulassen, einer Flüssigkeit, durch welche die Platte nicht hindurchgehen kann, ohne die zu ihrer Wirksamkeit wesentlich nothwendige Reinheit der Oberfläche zu verlieren; so fand ich mich veranlasst, Kugeln aus Platin und Porcellanerde in den meisten Fällen zu gebrauchen. Wurden solche Kugeln über Quecksilber in Mischungen gebracht, die von $\frac{1}{24}$ bis $\frac{1}{30}$ Kohlenoxydgas enthielten, so brachten sie keine augenblickliche Wirkung hervor. Aber innerhalb fünf Minuten fand im Allgemeinen eine sichtliche Abnahme des Volumens Statt, und innerhalb zwei Stunden war die Wirkung vollständig. Bildet das Kohlenoxydgas einen grösseren Theil der Mischung, z. B. von

zertheilten Platins auf Mischungen von Sauer- und Wasserstoff zu verzögern, wurde zuerst kurz nach Döbereiner's Entdeckung beobachtet und bekannt gemacht. Um dieselbe Zeit wurde sie auch vom Dr. Henry*) während seiner Untersuchungen über die Anwendung des Platins zur Analyse zusammengesetzter Gasmischungen bemerkt. Neuerlich hat Dr. Faraday**) ähnliche hemmende Einwirkungen beschrieben, die auf die Wirksamkeit zubereiteter Platten von demselben Metalle Einfluss hatten. Es sind verschiedene Erklärungsarten dieser Erscheinungen in Vorschlag gekommen. Dr. Turner (in der 5ten Ausgabe seiner Chemie, S. 647) macht folgende Bemerkung: Man könnte versucht sein anzunehmen, dass diese Gase dadurch wirken, dass sie die Oberfläche des Metalles verunreinigen, obgleich in einiger Hinsicht diese Erklärung nicht befriedigend ist. In der bereits erwähnten Arbeit Dr. Henry's (S. 282) wird gesagt, dass diese Eigenschaft bei denjenigen Gasen am merkwürdigsten sei, welche die stärkste Anziehung zum Sauerstoffe haben, und man müsse wahrscheinlich dem Grade dieser Anziehung viel mehr, als irgend einer aus ihren Verhältnissen zum Wärmestoffe entspringenden Wirksamkeit die verschiedenen Kräfte zuschreiben, welche die Gase in dieser Hinsicht zeigen. Endlich spricht sich Dr. Faraday, der zuletzt über diesen Gegenstand geschrieben hat, darüber (§ 655) folgendermaassen aus: Ob die durch solche kleine Mengen gewisser Gase hervorgebrachte Wirkung von irgend einer directen Wirkung abhängt, die sie auf die Theilchen des Sauer- und Wasserstoffes äussern mögen, und vermittelst deren die letzteren eine geringere Neigung sich zu verbinden erhalten, oder ob sie davon abhängt, dass dieselben die Wirkung der Platte auf einige Zeit modificiren (denn sie bringen keine wirkliche Veränderung auf dieselbe hervor), indem sie dieselbe durch die Wirksamkeit einer stärkeren Anziehung, als die des Wasserstoffes, umgeben, oder auf eine noch andere Weise, muss noch durch ausgedehntere Versuche entschieden werden. In der Hoffnung, die Natur dieser anziehenden Erscheinungen der Gas-

*) Phil. Trans. 1824 S. 266 (oder Phil. Mag. First Series Bd. LXV, S. 272.

**) Ebendaselbst 1834, S. 71.

Chemie zu erläutern, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Nach der Angabe aller oben erwähnten Chemiker haben Kohlenoxydgas und ölbildendes Gas die Eigenschaft der hemmenden Einwirkung im höchsten Grade. Ich habe diese Gase gewählt, da sie zu Versuchen geeigneter sind, als andere, welche dieselbe Eigenschaft zeigen, weil, wie Dr. Faraday bezeugt, sie die Verbindung hindern, ohne die Kraft des Platins (644 und 6) auch nur im Geringsten zu beeinträchtigen oder einen Einfluss darauf zu haben, und daher die Erscheinung in ihrer einfachsten Form darbieten. Das dazu angewendete Platin war von verschiedener Art: 1) Platten, die nach Dr. Faraday's Methode zubereitet waren (605); 2) Schwamm, bereitet durch Calcination des salzsauren Platin-Ammoniaks; dieser war entweder allein, oder vermittelst Porcellanerde zu kleinen Kugeln geformet; 3) schwarzes durch Zusatz von Alkohol zu der Auflösung von Platinchlorür in Kali nach Liebig's Methode niedergeschlagenes Pulver.

1 Kohlenoxydgas. — Zu einer Mischung von Sauer- und Wasserstoff, in Mengen, wie sie zur Bildung des Wassers erforderlich sind, wurde Kohlenoxydgas zugesetzt, so dass es $\frac{1}{12}$, $\frac{1}{19}$ und $\frac{1}{30}$ des ganzen Volumens bildete. Die vorbereitete Platte verursachte bei ihrer Anwendung keine merkliche Verminderung, auch wurde in keiner der drei Mischungen während drei oder vier Stunden eine Veränderung bemerkt. Den folgenden Morgen war eine zwar merkliche, aber doch geringe Verminderung in allen sichtbar.

Da die Gasproducte eine genaue Analyse blos über Quecksilber zulassen, einer Flüssigkeit, durch welche die Platte nicht hindurchgehen kann, ohne die zu ihrer Wirksamkeit wesentlich nothwendige Reinheit der Oberfläche zu verlieren; so fand ich mich veranlasst, Kugeln aus Platin und Porcellanerde in den meisten Fällen zu gebrauchen. Wurden solche Kugeln über Quecksilber in Mischungen gebracht, die von $\frac{1}{24}$ bis $\frac{1}{30}$ Kohlenoxydgas enthielten, so brachten sie keine augenblickliche Wirkung hervor. Aber innerhalb fünf Minuten fand im Allgemeinen eine sichtliche Abnahme des Volumens Statt, und innerhalb zwei Stunden war die Wirkung vollständig. Bildet das Kohlenoxydgas einen grösseren Theil der Mischung, z. B. von

$\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{3}$, so wurde die Wirkung noch länger verzögert. Bei einem Drittel fand kaum eine merkliche Abnahme des Volumens während der ersten Stunde Statt, und selbst am folgenden Tage war noch viel Gas vorhanden. So betrug der Rückstand einer Mischung von 35 Cubikzoll Kohlenoxydgas mit 70 Cubikzoll Wasser- und Sauerstoff, beide in den zu ihrem Verbinden erforderlichen Verhältnissen (zusammen 1,05), noch zwanzigstündiger Berührung mit der Kugel 0,82. Die Mengen wurden sehr verschiedentlich abgeändert, zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{30}$; und ich machte die Bemerkung, dass zwischen diesen Grenzen eine Verbindung zu einem höheren oder geringeren Belaufe in allen Fällen durch eine hinlänglich lange Berührung bewirkt wurde. Kohlenoxydgas verhindert also nicht, sondern verzögert nur die Vereinigung der Gase.

Um das Verhältniss kennen zu lernen, in dem sich die einander entgegengesetzten Gase in den Sauerstoff getheilt hatten, wurde der Rückstand mit Kalkwasser oder Aetzkali gewaschen. In allen Fällen wurde eine merkwürdige, von der Absorption der Kohlensäure herrührende Verminderung bemerkt, und aus dem Kalkwasser wurde kohlensaurer Kalk niedergeschlagen. Die Menge der so gebildeten Kohlensäure war nach dem verschiedenen Verhältnisse verschieden, in dem das Kohlenoxydgas zu dem Wasserstoffe der explodirenden Mischung gestanden hatte. Waren Wasserstoff und Kohlenoxydgas in gleichen Volumen vorhanden, und der Sauerstoff reichte hin, blos eins der beiden Gase zu sättigen, so fand ich, dass das Kohlenoxydgas bei einem Versuche acht Mal soviel, bei einem anderen zehn Mal so viel Sauerstoff sich angeeignet hatte, als der Wasserstoff. Stand das Kohlenoxydgas hinsichtlich des Volumens dem Wasserstoffe nach, so wurde weniger Sauerstoff auf die Erzeugung der Kohlensäure verwendet, aber in Verhältniss immer noch beträchtlich mehr, als sich mit dem Wasserstoffe verbunden hatte. Es ist also eine allgemeine Thatsache, dass sich Kohlensäure in allen Fällen erzeugt, in denen Kohlenoxydgas die Wirkung des Platins auf Mischungen des Sauer- und Wasserstoffes verzögert.

Zunächst untersuchte ich nun die Wirkung des Platins in seinen verschiedenen Formen auf Mischungen des Kohlenoxydgases mit blossem Sauerstoff. Dr. Faraday hat die Bemer-

kung gemacht, dass bei gewöhnlichen Temperaturen auf eine Mischung von zwei Volumen Kohlenoxydgas und ein Volumen Sauerstoffgas die zubereitete Platinplatte keine Wirkung äusserte (574). Ich fand jedoch, dass, wenn die Gase vier Tage mit der Platte in Berührung geblieben waren, eine merkliche Verminderung erfolgt war. So wurden 3 Cubikzoll einer solchen Mischung zu 2¾ Cubikzoll reducirt, was die Bildung von fast ½ Cubikzoll Kohlensäure anzeigte. Die Vereinigung des Kohlenoxydgases mit Sauerstoff aber wurde dadurch sehr beschleunigt, dass man die Gase, statt über destillirtem Wasser, das Dr. Faraday gebraucht hatte, über einer Auflösung von Aetzkali mit dem Platin in Berührung treten liess. Bei solchen Versuchen fand täglich eine Abnahme des Volumens bei den eingeschlossenen Gasen Statt, bis die Flüssigkeit durch Aufsteigen den grösseren Theil der Platte bedeckte. So wurden 3¼ Cubikzoll zu 1 Cubikzoll in etwa sieben Tagen reducirt.

Es ist bereits früher gesagt worden, dass Platinschwamm eine langsame Vereinigung des Kohlenoxydgases und Sauerstoffes bewirke*). Ich fand, dass diese Wirkung dadurch beschleunigt wurde, dass geschmolzenes Kali mit oder ohne Wasser über die einschliessende Oberfläche des Quecksilbers gebracht wurde. So verminderte sich 1,40 Cubikzoll einer Mischung von Kohlenoxydgas und Sauerstoff in äquivalenten Mengen in den ersten fünf Minuten, wenn Platinschwamm und Kali hineingebracht worden waren, zu 1,25 Cubikzoll; in den nächsten fünf Minuten zu 1,15, und in einer halben Stunde blieb viel weniger als 1 Cubikzoll übrig. In zwei Stunden war weniger als ein halber Cubikzoll übrig, und das Kali machte dadurch, dass es den Schwamm befeuchtete, dem Versuche ein Ende. Wurde endlich das schwarze Pulver von Liebig in Mischungen von Kohlenoxydgas und Sauerstoff gebracht, so wurde es im Augenblicke der Berührung glühend, und glühete so lange, bis das ganze Kohlenoxydgas in Kohlensäure verwandelt war.

Platin bewirkt daher in allen seinen verschiedenen Formen bei atmosphärischen Temperaturen die Vereinigung des Kohlen-

*) Phil. Trans. 1824 S. 267 (Phil. Mag. Bd. LXV, S. 269).

oxydgases mit Sauerstoff. Bei Platinplatten erfolgt die Veränderung ausserordentlich langsam; bei Platinschwamm geht sie dagegen schneller vor sich; und bei dem feinsten Platinpulver erfolgt sie mit Feuererscheinung und grosser Geschwindigkeit.

Aus dieser unzweideutigen Wirkung des Platins auf Mischungen des Sauerstoffes mit blossem Kohlenoxydgase lässt sich, wie es mir scheint, die dem letzteren Gase beiwohnende Eigenschaft, das Streben des Wasser- und Sauerstoffes nach Vereinigung bei Mischungen der drei Gase zu verhindern, erklären. Da Kohlenoxydgas, wie bereits gezeigt worden ist, eine stärkere Verwandtschaft zum Sauerstoffe hat, als Wasserstoff, so bemächtigt sich ersteres, wenn es mit diesen zwei Gasen vermischt und der Wirksamkeit des Platins ausgesetzt wird, einer viel grösseren Menge Sauerstoffes, als man nach seinem Volumen glauben sollte.

Bei solchen zusammengesetzten Mischungen, gerade wie bei einfachen Mischungen von Kohlenoxydgas und Sauerstoff bleibt die langsame Bildung der Kohlensäure die vorherrschende Wirkung. Daher erklärt sich die Erscheinung der hemmenden Einwirkung besser, wenn man die Gasmischung als eine aus Kohlenoxydgas und Sauerstoff bestehende betrachtet, der Wasserstoff hinzugesetzt worden ist, als wenn man annimmt, sie bestehe aus Wasser- und Sauerstoff, mit denen Kohlenoxydgas vermischt worden sei. Eine solche einfache Mischung von Kohlenoxydgas und Sauerstoff wird bei Anwesenheit der zubereiteten Platte oder des Schwammes nur langsam sauer; und der Zusatz des Wasserstoffes, eines mit schwächerer Verwandtschaft zum Sauerstoffe begabten Gases, bewirkt keine wesentliche Veränderung in den schon vorher erfolgenden chemischen Wirkungen.

Diese Ansicht von der Art, in der Kohlenoxydgas das Streben des Wasser- und Sauerstoffes, sich zu verbinden hemmt, wird durch schon vor langer Zeit bekannt gemachte Versuche über den Einfluss erhöheter Temperaturen unterstützt. Denn es ist gezeigt worden *), dass die Erscheinungen der hemmenden Einwirkung bei einer Hitze zwischen 300° und 340° Fahrenheit verschwinden, da alsdann die Vereinigung der Theile einer Gasmischung, auf die bei gewöhnlichen Temperaturen langsam gewirkt wird, schnell erfolgt. Nun ist diess genau die Temperatur, bei der Kohlenoxydgas, wird es blos mit seinem A-

*) Dr. Henry, Phil. Trans. 1824, S. 278 und 280.

quivalent Sauerstoff bei Anwesenheit des Platinschwammes erhitzt, schnell in Kohlensäure verwandelt wird. Es erfolgt auch augenblickliche Wirkung nebst Glühen, wenn das schwarze Pulver in Mischungen von Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxydgas gebracht wird, und es ist bereits gesagt worden, dass blosse Mischungen von Kohlenoxydgas und Sauerstoff (oder auch blos Kohlenoxydgas, da der Sauerstoff von dem Pulver dargeboten wird) vom Platinpulver entzündet werden. Die Erscheinungen der hemmenden Einwirkung werden daher blos bei denjenigen Temperaturen und bei der Form des Platins beobachtet, welche eine langsame Vereinigung des Kohlenoxydgases und Sauerstoffes bewirken; und verschwinden gänzlich bei einer höheren Temperatur, oder bei der thätigeren Form des Metalls, die eine schnelle Verbindung bewirkt.

Jedoch lässt sich gegen die Ansicht, dass Kohlenoxydgas eine stärkere Verwandtschaft zum Sauerstoff zeigt als Wasserstoff, der Einwurf machen, dass, während Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlichen Temperaturen in Verbindung mit der Platinplatte oder dem Platinschwamme schnell verpuffen, die Verbindung des Kohlenoxydgases und Sauerstoffes sehr langsam erfolgt. Diese anscheinende Anomalie lässt sich, wie ich glaube, daraus erklären, dass das Product der Verbrennung des Wasserstoffs, Wasserdampf, auf ein Mal die Oberfläche des Metalls verlässt und von den kalten Wänden der Röhre in den flüssigen Zustand versetzt wird, während die Verbrennung des Kohlenoxydgases ein Gas bildet, das eine Zeit lang an der metallischen Oberfläche, in deren Nähe es erzeugt wurde, hängen bleibt, und verhindert dadurch einen hinlänglichen, schleunigen Zutritt frischen unveränderten Gases, um die Temperatur des Platins wesentlich zu erhöhen. Zur Bestätigung dieser Ansicht zeigt sich, dass Aetzkali dadurch, dass es die Kohlensäure, so wie sie sich bildet, absorbirt, die Säuerung des Kohlenoxydgases beschleunigt. Es ist bereits gezeigt worden, dass, wenn die metallische Oberfläche so ausgedehnt ist (zum Beispiel bei Liebig's Pulver), dass das Metall, wenn es mit den ersten Antheilen des Gases, die verzehrt werden, in Berührung tritt, schnell eine hohe Temperatur erreicht, Kohlenoxydgas, wie Wasserstoff sich dann mit dem Sauerstoffe unter Glühen verbinde.

gase darin ab, dass es bei dieser Verbindung nicht nothwendig Kohlensäure bildet.

Aehnliche Verschiedenheiten bieten sich dar, wenn man Mischungen von ölbildendem Gase und blossem Sauerstoffe der Wirkung des Platins unterwirft. Zu der Bemerkung des Dr. Faraday, dass die längste Berührung mit den zubereiteten Platten niemals eine Vereinigung der Bestandtheile des ölbildenden Gases mit Sauerstoff bewirkte, kann ich noch hinzusetzen, dass die Berührung nicht wirksam war, selbst wenn sie durch die Anwesenheit flüssigen Kali's unterstützt wurde. Der Platinschwamm, eben so wie das Kali damit zusammengebracht, war meistens auch ganz unthätig, und in einigen Fällen, in denen sich Kohlensäure zeigte, bildete sich dieselbe sehr langsam und in kleiner Menge. Bei einer Temperatur von 480° Fahrenheit jedoch, bewirkte der Schwamm, wie bereits gezeigt worden ist, eine schleunige Verbrennung des ölbildenden Gases in der Mischung mit Sauerstoff, wiewohl ohne Explosion. Auch Liebig's Pulver bewirkte bei atmosphärischen Temperaturen eine langsame Verbindung der zwei Gase, wie sich sowohl aus der beträchtlichen Verminderung des Volumens als auch beim Probiren mit Kalkwasser ergab; und wenn die die Gasmischung und das Pulver enthaltende Röhre mit siedendem Wasser umgeben wurde, so erfolgte die Verbindung mit grosser Geschwindigkeit. Nun ist die Art, wie Platin wirkt, natürlich in seinen verschiedenen Formen, als Platte, Schwamm, oder Pulver einerlei; nur dass das Pulver eine bei weitem grössere Oberfläche für die Berührung der Gase darbietet, als die Platinplatte oder Platinschwamm. Hieraus kann man schliessen, dass diess Bestreben der Bestandtheile des ölbildenden Gases, sich mit Sauerstoff zu vereinigen, welches deutlich erhellet, wenn sich die Gase bei Anwesenheit des Pulvers in beträchtlicher Menge verbinden, auf die Oberfläche desselben Metalles, jedoch unter anderen Formen wirksam sei, wiewohl in geringerem Grade; und betrachtet man dasselbe in Verbindung mit den unzweideutigen Beweisen für die Natur der hemmenden Einwirkung des Kohlenoxydgases, so wird man zugeben, dass es eine angemessene Erklärung der schwächeren hemmenden Einwirkung des ölbildenden Gases darbietet*).

*) Die hemmende Kraft des Kohlenoxydgases rücksichtlich der

Der Einfluss der Temperatur auf Beschleunigung der Wirkung des Schwammes oder Pulvers auf Mischungen von ölbildendem Gase und Sauerstoff bestätigt gar sehr diese Ansicht, bringt man sie mit einer Eigenthümlichkeit in Verbindung, die in der Art der hemmenden Einwirkung des ölbildenden Gases beobachtet worden ist. So ist gesagt worden, dass ölbildendes Gas, in gleicher Menge mit explodirender Mischung vermischt, die augenblickliche Wirkung nicht hinderte, und dass es blos hemmend einzuwirken begann, wenn sich viel von dem Sauer- und Wasserstoffe zusammen verbunden hatte, unter Entwickelung grosser Hitze. Die hemmende Kraft des ölbildenden Gases, schwach bei atmosphärischen Temperaturen, wird alsdann sehr durch Hitze vermehrt, die, wie bereits gezeigt worden ist, die abgesonderte Verbindung der Bestandtheile des ölbildenden Gases mit Sauerstoff bestimmt und die bekanntlich die chemische Verwandtschaft erhöht.

Um eine gedrängte Uebersicht des Gesagten zu geben, füge ich noch hinzu, dass Kohlenoxydgas die Wirkung des Platins auf Mischungen von Sauer- und Wasserstoff vermöge seiner stärkeren Verwandtschaft zum Sauerstoffe hemmt, welche bewirkt, dass dasselbe den grösseren Theil des letzteren Gases sich zueignet. Oelbildendes Gas, welches bei gewöhnlichen Temperaturen eine schwächere Anziehung zum Sauerstoffe hat, als Wasserstoff, verzögert das Streben dieser beiden Gase, sich zu vereinigen, blos dann, wenn sein Volumen bedeutend das der Mischung übersteigt, in welchem Falle die schwächere Verwandtschaft durch eine grössere Anzahl Atome unterstützt wird. Selbst bei diesem Vortheile ist ölbildendes Gas nicht im Stande, sich den Sauerstoff anzueignen, sondern verzögert blos seine Verbindung mit dem Wasserstoffe, indem es eine schwächere Anziehungskraft entgegensetzt.

Auch ist die Annahme anziehender Kräfte zwischen den Theilchen der vermischten Gase, selbst wenn sie sich nicht durch sichtbare Wirkung äussern, nicht unverträglich mit dem, was von chemischer Verwandtschaft bekannt ist, die in der festen und flüssigen Form der Materie wirkt. In seiner achten Ab-

Wirkung der Platinkugeln ist achtzehn Mal so gross als die des ölbildenden Gases; da Kohlenoxydgas im Verhältnisse von $1/24$ der Mischung die Wirkung eben so stark hemmt, als ölbildendes Gas in dem von $3/4$ der Mischung.

handlung über Elektrochemie hat Dr. Faraday gezeigt, dass Zink, dessen Oberfläche dünn amalgamirt ist, obgleich es unfähig ist, wenn es in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht wird, die Zersetzung des Wassers zu bewirken, doch vermöge seiner Anziehung zu dem Sauerstoffe der Theilchen des Wassers, die mit seiner Oberfläche in Berührung stehen, die Kraft hat, nicht nur eine eigenthümliche elektrische Spannung oder Polarität in diesen Theilchen des Wassers, sondern auch eine ähnliche, aber entgegengesetzte Wirkung in den nahe daran liegenden Theilchen des Zinkes zu erzeugen. Bringt man eine Platinplatte in die Auflösung und schliesst den galvanischen Kreis, so wird diese Spannung erhöht, und es erfolgt sogleich Zersetzung des Wassers. In der Vorbereitung zu diesem wichtigen Versuche haben wir also einen Fall, in dem chemische Kräfte sich in unzweifelhafter Wirksamkeit befinden, jedoch kein merkbares Zeichen ihres Daseins geben.

Es bieten sich noch andere Beweise zu Gunsten der Meinung dar, dass die gewissen Gasen eigenthümliche Eigenschaft die Vereinigung des Wasser- und Sauerstoffes zu verhindern oder zu verzögern auf ihre Anziehung zum Sauerstoffe zu beziehen sei, und nicht auf irgend eine eigenthümliche Wirkung der Oberfläche des Metalls, durch welche dieselbe mit dem hemmenden Gase bedeckt wird. 1) Alle Gase, die der bisherigen Beobachtung zufolge diese Kraft zeigen, sind solche, die fähig sind, sich mit Sauerstoff zu vereinigen; und die nicht die Wirkung hemmenden Gase solche, die selbst bei einer nicht unbeträchtlichen Temperatur zu keiner Verbindung mit diesem Grundstoffe gebracht werden können. 2) Die Eigenschaft der hemmenden Einwirkung befolgt hinsichtlich ihrer verhältnissmässigen Stärke dieselbe Ordnung, wie die Verbrennlichkeit der verschiedenen Gase. So bemerkte Sir Humphry Davy, dass Kohlenoxydgas und ölbildendes Gas am meisten entzündlich wären, während Kohlenwasserstoff zu seiner Verbrennung eine weit höhere Temperatur erforderte, da es weder von weissglühender Holzkohle noch weissglühendem Eisen entzündet wird. Dr. Henry hat auch gezeigt, dass sich Kohlenoxydgas in Gegenwart des Platinschwammes bei einer Temperatur von 300° bis 340° Fahrenheit schnell mit Sauerstoff verbinde; ölbildendes Gas bei 520°; und Kohlenwasserstoff bei keiner Temperatur,

der das Quecksilberbad gesteigert werden kann. Ich habe Bemerkung gemacht, dass die zwei ersten Gase sich bei wesenheit von Liebig's Pulver in derselben Ordnung verden, dass sich Kohlenoxydgas bei atmosphärischen Temperaren entzünde, und bei 212° schnell auf das ölbildende Gas wirkt werde. Nun werden durch diese Zahlen genau die mmenden Kräfte derselben bezeichnet, da Kohlenoxydgas wirkt, nn es blos $\frac{1}{24}$ der Mischung, ölbildendes Gas die Wirkung ht eher verzögere, bis es $\frac{3}{4}$ der Mischung ausmacht, und hlenwasserstoff nicht die geringste Kraft hat, die Wirkung Platins zu verzögern, selbst wenn sein Volumen das der plodirenden Mischung zehn Mal übersteigt. Dass endlich die mmende Kraft gänzlich von dem Verhältnisse, in dem die nischten Gase gegen einander stehen, abhänge, lässt sich aus schliessen, dass dieselben Gase, welche das Streben des sser- und Sauerstoffes, sich in Gegenwart des Platins zu verden, auch andern Arten, die Vereinigung dieser Gase zu wirken, widerstehe, zum Beispiel der Entladung einer leide- Flasche. Die sonderbaren Thatsachen, welche Professor aham hinsichtlich der Kraft selbst kleinerer Mengen derben und anderer Gase, die langsame Oxydirung des Phosrs aufzuhalten beobachtet hat, sind auch der Ansicht gün-, dass die die Einwirkung hemmenden Gase einzig und al- vermöge ihrer höheren Anziehungskraft zum Sauerstoffe rken.

Organische Chemie.

I.

Ueber die Aether mit nicht flüchtigen organischen Säuren,

von

Guérin-Varry. *)

(Annales de chimie et de physique. I, 62. Mai 1836.)

Wenn die Aether mit flüchtigen organischen Säuren und unorganischen Säuren der Gegenstand trefflicher Untersuchungen gewesen, und deswegen jetzt sehr wohl gekannt sind, so ist diess nicht der Fall bei den Aethern mit nicht flüchtigen organischen Säuren.

Eine kurze historische Anführung der über diese Verbindungen gelieferten Arbeiten wird zur Bestätigung des Gesagten hinreichen.

Die Herren Thénard, Henri und Plisson, Pelouze und Malaguti sind die einzigen Chemiker, die sich damit beschäftigt haben.

Thénard fand, dass, wenn er Alkohol mit Citronen- und Aepfelsäure unter Mitwirkung von Schwefelsäure behandelte, sich mit jeder dieser Säuren eine ölartige, geruchlose Substanz bildete, die schwerer als Wasser und merklich löslich darin

*) Die in diesem Aufsatze vorkommenden Namen der neuen Verbindungen von Aether mit organischen Säuren sind entsprechend der in dem neuen Wörterbuche von Liebig und Poggendorff gebrauchten Nomenclatur gebildet, welcher wir künftig uns anschliessen werden; die früher sogenannte Weinschwefelsäure heisst demzufolge Aetherschwefelsäure u. s. w. D. H.

war, noch weit mehr sich aber in Alkohol löste, woraus das Wasser sie sogleich wieder niederschlug, die ferner durch die Alkalien in Alkohol und in Citronen- oder Aepfelsäure zersetzt wurde. Er that übrigens noch dar, dass diese Substanz sich während der Untersuchung nicht verflüchtigte.

Behandelte dieser Gelehrte Alkohol auf gleiche Weise mit Weinsäure, so gelang es ihm nicht, mittelst Wasser eine ölartige Substanz von der Flüssigkeit abzuscheiden. Er betrachtet das im letztern Falle erhaltene Product als ein Gemenge von schwefelsaurem und ätherweinsaurem Kali, oder wohl von ersterem Salze mit Weinsäureäther.

Plisson und Henri stellten mit Alkohol und Chinasäure eine feste Verbindung dar, die sie als Chinaäther betrachten; er hat nach ihrer Angabe viel Aehnlichkeit mit dem Weinäther Thénard's.

Pelouze erhielt beim Erhitzen einer Mischung von Citronensäure, Alkohol, Salzsäure und Schwefeläther bis zu 50 und 60°, Citronenäther. Aber es scheint, dass die Aetherbildung nicht immer Statt findet. Malaguti hat unlängst erst den Schleimäther in krystallinischem Zustande dargestellt, indem er Alkohol und Schleimsäure, die vorher in Schwefelsäure gelöst war, einer gemässigten Temperatur aussetzte.

Aus diesen Angaben sieht man, dass unsere Kenntnisse von den Aethern mit nicht flüchtigen organischen Säuren noch sehr beschränkt sind.

Sollte ich diese Lücke in der Geschichte der Aether nicht ganz ausgefüllt haben, so glaube ich doch wenigstens, dass die Resultate, zu denen ich gelangt bin, uns in den Stand setzen werden, diese Verbindungen zu entdecken.

Meine Arbeit habe ich in zwei Theile getheilt; im ersten prüfe ich die Wirkung der Weinsäure und Traubensäure auf Alkohol, und im zweiten habe ich die Wirkung der nämlichen Säuren auf Holzgeist abgehandelt.

Erster Theil.

§. 1. Wirkung der Weinsäure auf Alkohol.

Löste Trommsdorf in der Wärme Weinsäure in absolutem Alkohol auf, so sah er, dass diese Säure längere Zeit nach dem Wiedererkalten nicht krystallisirte. Beim Sättigen

dieser Flüssigkeit durch Kreide erhielt er weinsauren Kalk und eine Flüssigkeit, welche Weinsäure, Alkohol und Kalk enthielt.

Dieser Versuch, so wie die ätherbildende Wirkung, welche die Oxalsäure ohne Mitwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol äussert, brachten mich auf den Gedanken, dass ich Weinäther oder Aetherweinsäure erhalten würde, ohne eine unorganische Säure anzuwenden, wie man es gewöhnlich bei Darstellung dieser Arten von Aether thut.

Zu diesem Behufe löste ich in einem Destillirapparate bei schwachem Sieden einen Theil gepülverte Weinsteinsäure in einem gleichen Gewichte Alkohol auf. Als die Lösung vor sich gegangen war, erhielt ich die Temperatur der Flüssigkeit sechs Stunden lang auf 65 bis 70°, und theilte darauf die syrupartige Masse in zwei Theile. Der eine Theil wurde nach und nach mit immer grössern Mengen Wasser verdünnt, in der Hoffnung Weinäther zu erhalten. Da jedoch die Resultate, zu denen ich gelangte, nicht befriedigend sind, so werde ich sie mit Stillschweigen übergehen. Der andere Theil wurde mit seinem vierfachen Volumen Wasser versetzt, und bei gelinder Wärme mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Es schlug sich weinsaurer Baryt nieder, der durch Filtriren abgeschieden wurde; würde nun die abfiltrirte Flüssigkeit bei einer Temperatur von 40 — 50° abgedampft, so setzte sie noch ein wenig weinsauren Baryt ab; derselbe wurde nochmals abfiltrirt, und die Flüssigkeit dann einer freiwilligen Verdunstung überlassen. Sie lieferte schöne Krystalle von ätherweinsaurem Baryt.

Die Temperatur der alkoholischen Lösung der Weinsäure wurde bei diesem Versuche sechs Stunden lang deshalb auf 65 bis 70° erhalten, um eine grosse Menge Aetherweinsäure zu erhalten. Allein die zur Lösung der Weinsäure in siedendem Alkohol angewandte Zeit reichte hin, um Aetherweinsäure zu geben.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Weinsäure sich in diese letztere Säure umwandelte, liess mich vermuthen, dass diese Umbildung auch bei gewöhnlicher Temperatur Statt finden würde; diess bestätigte auch folgender Versuch:

Es wurde in der Kälte wasserfreier Alkohol mit überschüssiger Weinsäure gesättigt, und die Auflösung in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen. Nach dreiundzwan-

g Tagen, während welcher die Flasche von Zeit zu Zeit um-
schüttelt wurde, wurde die Flüssigkeit filtrirt, um die un-
elöste Weinsäure abzuscheiden. Im Verlaufe des Versuches
echselte die Temperatur von 10 bis 14°,5; die filtrirte Flüs-
gkeit wurde mit ihrem vierfachen Volumen Wasser verdünnt,
der Kälte durch kohlensauren Baryt und Baryt neutralisirt,
id dann so verfahren, wie im vorhergehenden Falle. Hier-
i bildeten sich schöne Krystalle von ätherweinsaurem Baryt.

Die angeführten Umstände beweisen augenscheinlich, dass
e Weinsäure ein ätherbildendes Vermögen besitzt, welches von
m der Schwefelsäure nicht so sehr verschieden ist, als man
allgemein annimmt. Denn nach Magnus bildet sich die
hwefelweinsäure nur dann bei gewöhnlicher Temperatur, wenn
ncentrirte Schwefelsäure auf den Alkohol einwirkt, und aus-
rdem muss dieser noch, um viel davon zu erhalten, abso-
t sein.

Bemerkung. In allen Fällen, wo man Alkohol mit Wein-
ure bei einer Temperatur sättigt, die selbst unter 100° ist,
hält man immer eine syrupartige Substanz, die gelblich ge-
rbt ist, so rein auch die angewandte Säure und der Alkohol
ewesen sind; während, wenn man dieselben in der Kälte sät-
gt, die Lösung niemals gefärbt ist.

Da es bisweilen vorkommt, dass die Gegenwart einer ener-
schen Base, oder die ihres kohlensauren Salzes, die Bildung
ner Säure bedingt, die vorher in einer Verbindung nicht vor-
ınden ist, so suchte ich mir Gewissheit zu verschaffen, ob
e Aetherweinsäure ganz ausgebildet in der alkoholischen Lö-
ıng vorhanden wäre. Zu diesem Behufe löste ich unter ge-
ıdem Sieden einen Theil reine Weinsäure in einem Theile
asserfreiem Alkohol. Die Lösung wurde nun so lange einer
emperatur von 60 bis 70° ausgesetzt, bis zwei Drittel der
üssigkeit abdestillirt waren. Der syrupartige Rückstand zeigte
le Charaktere der Aetherweinsäure ohne Spuren von Wein-
ure. Mit Wasser verdünnt und einer freiwilligen Verdun-
ung überlassen, gab die Flüssigkeit Krystalle von Aether-
einsäure. Es bildet sich also diese Säure in der alkoholi-
hen Flüssigkeit durch die blosse Reaction der frei geworde-
en Elemente, und sie ist nicht das Resultat der Einwirkung
es kaustischen oder kohlensauren Baryts auf die saure Flüs-

sigkeit. Ja es bildet sich, wenn man diese Flüssigkeit mit Baryt neutralisirt, mehr weinsaurer Baryt, als wenn man sie mit kohlensaurem Baryt sättigt. Die Bildung des weinsauren Baryts erklärt sich leicht, wenn man weiss, dass dieses Salz unlöslicher und beständiger als das ätherweinsaure ist. Der kaustische oder kohlensaure Baryt würde vielmehr, statt die Bildung der Aetherweinsäure zu bedingen, zu ihrer Zersezzung beitragen, indem er sie in Weinsäure und Alkohol zersetzt. Zu den Angaben, die ich so eben über die Bildung und wirkliche Existenz der Aetherweinsäure in der weinalkoholischen Flüssigkeit, die der Siedehitze ausgesetzt worden ist, angeführt habe, füge ich noch hinzu, dass, wenn man dieses fest gewordene Product abscheidet, und es in einer beliebigen Menge Wasser löst, dasselbe auf das polarisirte Licht mit einer grösseren Energie als die ursprüngliche Säure wirkt, so dass dieser Umstand zur Bestätigung der Veränderung dient, welche die Molecüle dieser letztern bei ihrer Vereinigung mit dem Alkohol oder seinen Elementen erlitten haben. Diese Beobachtung hat wenigstens Herr Biot an meinen Producten gemacht.

§. 2. *Aetherweinsäure.*

Man bereitet sie dadurch, dass man den im Wasser gelösten ätherweinsauren Baryt durch Schwefelsäure zersetzt; die durch ein gereinigtes Filter filtrirte Flüssigkeit wird so lange im trocknen luftleeren Raume abgedampft, bis der feste und krystallinische Rückstand nicht mehr an Gewicht verliert.

So dargestellt, ist die Aetherweinsäure von schön weisser Farbe, geruchlos und besitzt einen süssen und zugleich sauren Geschmack, der nicht unangenehm ist; ihre Acidität erinnert an die der Weinsäure, allein sie ist schwächer. Sie krystallisirt in länglichen Prismen mit schiefen Grundflächen; sie ist dichter als Wasser, und zieht schnell Feuchtigkeit aus der Luft an.

Wasser und Alkohol lösen sie sehr leicht, dagegen ist sie unlöslich in Aether; sie brennt mit einer Flamme, die der des Alkohols ähnlich ist, und verbreitet dabei denselben Geruch wie die Weinsäure.

Wurde sie zehn Stunden lang mit ihrem vierzigfachen Ge-

ichte Wasser im Sieden erhalten, so zersetzte sie sich gänz-
h in Alkohol und Weinsäure, welche letztere sich in schö-
n Krystallen absetzte.

Der Wirkung einer höheren Temperatur ausgesetzt, er-
eichte sich diese Säure bei 30°, und wurde nach und nach
mer weicher in dem Maasse, als die Temperatur stieg; bei
)° war sie vollkommen geschmolzen und floss wie ein dün-
r Syrup. Von 90° bis 140° vermehrte sich ihre Flüssig-
eit; auf diesem Puncte aber fing sie an Dämpfe zu entbinden;
i 165° geschah diese Entwickelung so stark, dass es aussah,
s wenn die Flüssigkeit siedete. Man erhält dann in der Vor-
ge Alkohol, Wasser, Essigäther, Essigsäure, Kohlensäure
id Kohlenwasserstoff. Bei 180°, wo die Destillation geschah,
ar in der Retorte eine Säure enthalten, welche grosse Ana-
gie mit der hatte, die Braconnot bereitete, indem er Wein-
ure einen Augenblick lang einer starken Hitze aussetzte.

Bei 200° ging ausser den vorher angeführten Producten
och ein flüchtiges Oel und eine Substanz über, die dem Brenz-
ssiggeist analog ist. In der Retorte blieb Kohle, Brenzwein-
iure und eine ölartige Substanz zurück.

Wird die Weinsäure mit Wasser verdünnt und bei 25° der
uft ausgesetzt, so setzt sich etwas Schimmel ab, und es bleibt
in Syrup, der Krystalle enthält, die alle Eigenschaften der un-
elösten Säure haben.

Sie ist bei 34° in Salpetersäure löslich; nach Verlauf ei-
er Stunde bemerkt man röthliche Dämpfe. Erhitzt man die
'lüssigkeit etwas, so erhält man Essigsäure, Kohlensäure und
rystallisirte Kleesäure.

Schwefelsäure von 66° löst sie vollständig und ohne Gas-
ntwickelung auf. Wird diese Lösung erhitzt, so bildet sich
Essigsäure, Kohlensäure, schweflige Säure, Kohlenwasserstoff
nd Spuren von süssem Weinöl.

Eisen und Zink werden von dieser Säure unter Wasser-
toffentwickelung aufgelöst. Auf Zinn äussert sie weder in der
Kälte noch in der Wärme eine Wirkung. Setzt man in Was-
er gelöste Aetherweinsäure tropfenweise zu Barytwasser, so
ildet sich darin ein Niederschlag, der in dem Maasse gerin-
ger wird, als sich die Flüssigkeit der Neutralisation nähert;
ieutral geworden ist sie noch trübe, fährt man jedoch fort

Säure zuzusetzen, so erscheint der Niederschlag wieder. Dieses letztere Resultat ist durchaus dem entgegengesetzt, welches man mit der Weinsäure erhält. In allen Fällen verschwinden diese Niederschläge bei Zusatz von Salpetersäure, allein schwieriger, wenn ein Ueberschuss von Aetherweinsäure vorhanden ist.

In Strontianwasser giebt sie keinen Niederschlag. Mit Kalkwasser entsteht ein Niederschlag, der sich aber in einem Ueberschusse der Säure wieder löst. Mit Kali oder Natron giebt sie keinen Niederschlag, welchen Concentrationsgrad auch die Flüssigkeit haben mag.

Mit neutralem essigsaurem Blei zusammengebracht, erhält man kleine Prismen, die unlöslich in Aetherweinsäure, löslich aber in Salpetersäure sind. Getrocknet besitzen diese Krystalle Perlmutterglanz, und sind von glänzend weisser Farbe. Mit salpetersaurem Silber entsteht in concentrirter Auflösung ein Niederschlag, der in überschüssiger Säure unlöslich ist.

Die eben angegebenen Eigenschaften machen ihre Unterscheidung von der Weinsäure leicht.

0,75 dieser Säure gaben 1,108 Kohlensäure und 0,383 Wasser
1 Gr. - - gab 1,481 - - 0,521 -

Hieraus folgt:

	I.	II.	Berechnet.	
C	40,85	40,95	40,91	C_{12}
H	5,66	5,77	5,56	H_{20}
O	53,49	53,28	53,53	O_{12}
	100,00	100,00	100,00.	

Diese beiden Analysen stimmen mit der rationellen Formel, welche 2 Atome wasserfreie Weinsäure, 1 At. Aether und 1 At. Wasser enthält, überein; letzteres verliert diese Säure, wenn sie sich mit Silberoxyd verbindet.

Ich bemerke noch, dass diess die erste Säure dieser Art ist, welche im krystallinischen Zustande erhalten und analysirt worden ist.

§. 3. *Aetherweinsaure Salze.*

Alle ätherweinsauren Salze sind löslich in Wasser und wenig löslich in concentrirtem Alkohol; wird derselbe jedoch verdünnt, so lösen sie sich darin sehr gut; sie krystallisiren im

llgemeinen in gut ausgebildeten Formen. Sie fühlen sich bei-
ahe alle fettig an, und brennen mit einer Flamme, ähnlich der
om Alkohol.

Werden die ätherweinsauren Alkalien der Wirkung der
Värme ausgesetzt, so schmelzen sie zwischen 195 und 215°;
nige Grade jedoch über diese letztere Temperatur hinaus er-
tzt, zersetzen sie sich, und liefern dabei Wasser, Alkohol,
ssigäther, Essigsäure, ein flüchtiges Oel in geringer Menge,
ohlenwasserstoff und Kohlensäure. In der Retorte bleibt Kohle
ıd ein brenzweinsaures Salz zurück, wenn die Hitze nicht
ı hoch gesteigert worden war.

Werden sie längere Zeit mit Wasser im Sieden erhalten,
zersetzen sie sich in Alkohol und saure weinsaure Salze.

Mit einem Alkali zwischen 160 und 170° behandelt, ent-
nden sie Alkohol, Essigäther und eine ölartige, ausgezeich-
et bittere Substanz.

Die Analysen dieser Verbindungen beweisen, dass man sie
icht als Salze betrachten kann, in denen der Alkohol die Base ist.

Man stellt die ätherweinsauren Salze theils mittelst Wein-
iure, Alkohol und eines kohlensauren Salzes, theils durch dop-
elte Wahlverwandtschaft dar.

Das ätherweinsaure Silber ausgenommen, welches wasser-
ei ist, enthalten alle, die ich untersuchte, Krystallwasser, das
ıan ihnen im trocknen luftleeren Raume entziehen kann.

In den neutralen Salzen verhält sich die Menge des Sauer-
offs der Säure zu der der Base wie 11:1.

Sind sie im luftleeren Raume ihres Krystallwassers beraubt
orden, so können sie als aus zwei Atomen wasserfreier Wein-
iure, einem Atom Aether und einem Atom Base zusammen-
esetzt betrachtet werden. Sie haben demnach eine Zusam-
ıensetzung, die der durchaus ähnlich ist, welche die unlängst
on den Herren Marchand und Liebig untersuchten schwe-
lweinsauren Salze haben.

Aetherweinsaurer Baryt. Seine Darstellungsweise ist oben
chon angeführt. Dieses Salz krystallisirt in Gruppen von schö-
en Krystallen, deren Krystallsystem das schiefe Rhomboïdalpris-
ıa ist. Es war unmöglich, die Winkel zu bestimmen, weil
iese Krystalle nicht vollkommen ausgebildet sind.

Es krystallisirt bisweilen in perlmutterglänzenden rhomboï-

dalen Blättchen. Es ist weiss, geruchlos und von etwas bitterem Geschmacke.

100 Theile Wassers lösen bei 23° 38,12 Theile auf und bei 100° 127,64 Theile. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol und in wasserfreiem Holzgeist, und nur wenig löslich in Alkohol von 95°.

Es erweicht sich bei 190° und schmilzt bei 200°, wobei sich ein alkoholischer und ätherischer Geruch entwickelt.

2 Gr. gaben 0,887 schwefelsauren Baryt, oder 28,78 Baryt auf 100 Theile des Salzes.

Der Analyse unterworfen gab es folgende Resultate:

Salz.	Kohlensäure.	Wasser.
2 Gr.	1,983	0,757
1,5	1,508	0,577
1	0,996	0,380
4,5	4,487	1,714.

Es folgt daraus:

	Gefunden.	Berechnet.	
C	27,56	27,69	C_{12}
H	4,22	4,14	H_{22}
Ba	28,78	28,89	BaO
O	39,44	39,28	O_{13}
	100,00	100,00.	

Wonach die rationelle Formel dieses Salzes sein wird: $C_8 H_8 O_{10}$, $C_4 H_{10} O$, $BaO + H_4 O_2$, oder auch: $C_4 H_4 O_5$, $BaO + C_4 H_4 O_5$, $C_4 H_{10} O + H_4 O_2$.

Bringt man 2 Gr. gepülverten ätherweinsauren Baryt in den trocknen luftleeren Raum, so verlieren sie 0,143 oder 7,15 Wasser auf 100 Theile des Salzes. Diese Menge Wasser entspricht zwei Atomen, denn wenn man nach dieser Formel berechnet, wie viel 100 Theile des Salzes Krystallwasser enthalten, so findet man 6,80.

Das Aequivalent der Aetherweinsäure beträgt, aus dem Versuche bestimmt, 2130,20, während es nach der rationellen Formel 2129,57 ist.

Der trockne ätherweinsaure Baryt kann also, als aus zwei Atomen wasserfreier Weinsäure, einem Atom Aether und einem Atom Baryt zusammengesetzt, angesehen werden. Seine Zusammensetzung ist vollkommen der des ätherschwefelsauren Baryts gleich.

Endlich besteht die Aetherweinsäure in dem getrockneten
rytsalze aus:

C . .	43,07	C_{12}
H . .	5,27	H_{18}
O . .	51,66	O_{11}
	100,00.	

Die Formel C_{12} H_{18} O_{11} kann auch geschrieben werden:
H_8 O_{10}, C_4 H_{10} O, welches einen doppelt weinsauren Aether
sdrückt.

Aetherweinsaures Kali. Es ist weiss, geruchlos und sein
eschmack kaum bitter. Es krystallisirt in Rhomboïdalprismen
n 124° und 56°, die auf der scharfen Kante abgestumpft
nd. Die Grundfläche bildet mit dieser Kante einen Neigungs-
inkel von 112° 30′.

100 Theile Wasser lösen bei 23°,5 105,83 Theile auf, und
i 100° löst es sich in allen Verhältnissen. Es ist unlöslich
kaltem Alkohol von 95° und in wasserfreiem Holzgeist. Sie-
nder wasserfreier Alkohol löst nur Spuren davon auf. Bei
)0° erweicht es sich, und schmilzt bei 205°.

Wird eine wässerige Auflösung dieses Salzes an der Luft
ner gelinden Wärme ausgesetzt, so setzt es doppelt wein-
ures Kali ab, und es bildet sich zu gleicher Zeit Alkohol.
ieser Absatz vermehrt sich bei fortgesetztem Sieden.

Dieses Salz wird dargestellt, indem man ätherweinsauren
aryt mit schwefelsaurem Kali in geringem Ueberschusse zer-
tzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird fast bis zur Syrupsconsis-
nz abgedampft und mit Alkohol behandelt, um das noch da-
n enthaltene schwefelsaure Kali niederzuschlagen; hierauf l-
irt man von neuem und überlässt die Flüssigkeit einer frei-
illigen Verdunstung.

2 Gr. gepulvertes ätherweinsaures Kali verloren im trock-
n luftleeren Raume 0,08, was 4 Th. Wasser auf 100 Th.
s Salzes entspricht.

2 Gr. gaben 0,769 schwefelsaures Kali, oder 20,78 Kali
f 100 Th. des Salzes. Das Atomgewicht der Aetherwein-
ure beträgt nach diesen Resultaten berechnet, 2135,39 statt
129,57, welches die Formel des ätherweinsauren Baryts
iebt.

Aetherweinsaures Kali.	Kohlensäure.	Wasser.
1 Gr.	1,165	0,401
1,5	1,762	0,590
2	2,313	0,810
4,5	5,240	1,801.

Hieraus folgt:

	Gefunden.	Berechnet.	
C	32,20	32,38	C_{12}
H	4,44	4,40	H_{20}
Kali	20,78	20,83	KO
O	42,58	42,39	O_{12}
	100,00	100,00.	

Die rationelle Formel dieses Salzes ist: $C_8\ H_8\ O_{10}$, $C_4\ H_{10}\ O$, $KO + H_2\ O$. Berechnet man nach dieser Formel, wie viel 100 Theile des Salzes Krystallisationswasser enthalten, so findet man 3,97 Th. statt 4 Th., wie es der Versuch giebt. Die Aetherweinsäure bildet noch mit dem Kali ein alkalisch auf die Reagentien wirkendes Salz, welches in achtseitigen Prismen krystallisirt, die an den Enden in mehrere Facetten ausgehen, deren Anordnung anzudeuten scheint, dass die Grundfläche schief ist.

Aetherweinsaures Natron. Es ist weiss, und krystallisirt bald in rhomboïdalen, bald in rechteckigen Blättchen.

Man bereitet es wie das Kalisalz.

Es besteht aus einem Atom Aetherweinsäure, einem Atom Natron und zwei und einem halben Atom Wasser.

Aetherweinsaurer Kalk. Er krystallisirt in weissen rechteckigen und lamellenförmigen Prismen. Bei 100° schmilzt er im Krystallwasser, und bei 210° schmilzt er nochmals; bei 215° zersetzt er sich.

Er enthält 5 Atome Krystallwasser.

Man bereitet ihn wie den ätherweinsauren Baryt.

Anderthalb ätherweinsaures Kupferoxyd. Es ist blau und efflorescirt. Seine Krystalle sind längliche Prismen, die das Ansehen von unregelmässig durch einander gruppirten seidenartigen Nadeln haben.

Man erhält es aus Aetherweinsäure und Kupferoxyd mittelst einer gelinden Wärme; es enthält 6 Atome Wasser.

Aetherweinsaures Zink. Es ist weiss und sehr fettig anzufühlen; es krystallisirt in durch einander gehäuften rechteckigen Prismen.

Es bildet sich, wenn man Zink mit Aetherweinsäure erhitzt, die mit Wasser verdünnt ist.

Aetherweinsaures Silber. Es ist weiss und krystallisirt in Prismen, von denen einige in der Mitte verdickt sind. In kaltem Wasser ist es etwas löslich. Im Lichte nimmt es erst eine Rosa-, dann eine rothe und endlich eine braune Farbe an.

Bei 100° zersetzt es sich sowohl allein, als auch mit Wasser.

Man bereitet es, indem man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silber zu einer ebenfalls concentrirten Auflösung von ätherweinsaurem Baryt oder Kali setzt, und Sorge trägt, dass letzteres im Ueberschuss vorhanden ist. Hierbei schlägt sich eine grosse Menge prismatischer Krystalle nieder. Der Niederschlag muss vor dem Lichte geschützt, abtropfen gelassen und mit kaltem Wasser ausgesüsst werden. Alsdann trocknet man ihn bei einer Temperatur, die nicht 50° übersteigt. So dargestellt hatte er keinen Verlust erlitten, als er 5 Tage im trocknen luftleeren Raume gelassen worden war.

2 Gr. davon hinterliessen, wenn sie bis zum Rothglühen erhitzt wurden 0,753 metallisches Silber, wonach darin enthalten sind:

Silberoxyd . . .	40,44
Säure	59,56
	100,00.

Die Atomenzahl der Aetherweinsäure beträgt nach diesem Resultate berechnet 2137,91. Nimmt man an, dass dieses Salz aus einem Atom Aetherweinsäure und einem Atom Silberoxyd zusammengesetzt ist, so hat man:

Silberoxyd . . .	40,53
Säure	59,47
	100,00.

Diese beiden Resultate sind sehr wenig von einander verschieden.

Aetherweinsaures Ammoniak. Man bereitet es, indem man kohlensaures Ammoniak genau mit Aetherweinsäure neutralisirt, und die Auflösung einer freiwilligen Verdunstung überlässt.

Dieses Salz krystallisirt in seidenartigen Fasern, die sehr verlängerte und nicht vollkommen ausgebildete Rhomboïdal-Prismen zu sein scheinen.

§. 4. *Wirkung der Traubensäure auf den Alkohol.*

Da die Zusammensetzung und Sättigungscapacität der Weinsäure dieselbe wie die der Traubensäure ist, und ausserdem die traubensauren Salze viele Aehnlichkeit mit den weinsauren Salzen haben, so war es sehr interessant zu untersuchen, wie sich die Traubensäure gegen Alkohol verhalten würde.

Die Säure, deren ich mich hierzu bediente, war durch zweimalige Krystallisation vollkommen gereinigt.

Obschon diese Säure sehr wohl bekannt ist, so hielt ich es doch nicht für überflüssig, ihre Winkel zu messen, die noch nicht bestimmt sind.

Man weiss, dass die Traubensäure in Gestalt von schiefen und grossen, sehr durchsichtigen Prismen krystallisirt. Der Seitenwinkel beträgt 110°, der Neigungswinkel der Grundfläche auf die eine dieser Seiten beträgt 106° 30′ und auf die andere Seite 129°.

Ihre Krystallform ist also, wenigstens was die Winkel betrifft, sehr verschieden von der der Weinsäure.

Da die mit der Traubensäure und Alkohol angestellten Versuche dieselben sind, wie ich sie schon bei der Aetherweinsäure angeführt habe, so werde ich hier nicht in das Detail derselben eingehen. Ich füge nur hinzu, dass, da die Traubensäure wenig löslich in wasserfreiem Alkohol ist, man 4 Theile Alkohol auf einen Theil Säure anwenden, und langsam sieden muss, dabei jedoch die Vorsicht nicht verabsäumen darf, von Zeit zu Zeit die übergegangene Flüssigkeit wieder zurück zu schütten. Man unterbricht das Erhitzen, wenn die Flüssigkeit ziemlich Syrupsconsistenz erlangt hat, und beim Erkalten nichts mehr absetzt; alsdann verdünnt man sie mit Wasser und neutralisirt durch kohlensauren Baryt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird bei 50 bis 60° filtrirt und an die freie Luft hingestellt.

Alles was in Bezug auf die Wirkung der Weinsäure auf Alkohol gesagt ist, gilt auch von der Traubensäure.

Aethertraubensäure. Man bereitet sie, indem man äthertraubensauren Baryt mittelst Schwefelsäure zersetzt.

Diese Säure ist weiss, geruchlos und ihr Geschmack ist etwas süsser, als der der Aetherweinsäure; sie krystallisirt in ähnlichen Prismen wie jene, nur dass bei der Aetherwein-

säure die Grundfläche etwas geneigter auf die Axe ist als bei der Aethertraubensäure.

Die Bestimmung der Winkel dieser beiden Säuren würde interessant sein, weil sie in demselben Bezuge zu einander stehen, wie die beiden Säuren, von denen sie abstammen; allein ihre Krystalle sind zu klein und unglücklicherweise zu zerfliesslich, um mittelst des Goniometers untersucht zu werden.

Die Aethertraubensäure äussert keine merkliche Wirkung auf das polarisirte Licht, eben so wenig wie die Traubensäure, die in ihre Zusammensetzung mit eingeht.

Mit Wasser, Alkohol und Aether verhält sie sich wie die Aetherweinsäure, auch brennt sie mit einer Flamme, die der dieser letzteren Säure ähnlich ist. Wird sie, mit ihrem vierzigfachen Gewicht Wasser verdünnt, im Sieden erhalten, so zersetzt sie sich in Alkohol und Traubensäure, welche krystallisirt. Wärme, Schwefelsäure, Salpetersäure, Zink, Eisen und Zinn wirken auf diese Säure wie auf die Aetherweinsäure.

Ihre Wirkung auf Barytwasser ist dieselbe wie die der letzteren Säure. Mit Kalkwasser giebt sie einen in überschüssiger Säure und Wasser unlöslichen Niederschlag, der jedoch in Salpetersäure löslich ist.

Mit Strontianwasser giebt sie einen in überschüssiger Säure löslichen Niederschlag. Mit Kali, wenn die Säure vorherrscht, einen pulverigen Niederschlag. Mit Natron giebt sie einen opalisirenden Niederschlag, der kurz vor der Neutralisation der Flüssigkeit erscheint, und der sich noch vermehrt durch neuen Säurezusatz; endlich ist dieser Niederschlag in kaltem Wasser unlöslich.

Bei kohlensaurem Natron erfolgt dieselbe Reaction.

In Gips- und schwefelsaurer Natronauflösung bringt sie selbst nach vierundzwanzig Stunden keine Trübung hervor.

In concentrirter Auflösung von essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber bringt sie einen weissen Niederschlag hervor; der von letzterem Salze besteht aus Prismen, die denen des ätherweinsauren Silbers ähnlich sind.

1 Gr. gab 1,402 Kohlensäure und 0,533 Wasser
0,5 - 0,697 - - 0,268 -

Es folgt hieraus:

	I.	II.	Berechnet.	
C	38,77	38,54	38,95	C_{12}
H	5,91	5,94	5,83	H_{22}
O	55,32	55,52	55,22	O_{13}
	100,00	100,00	100,00.	

Die Formel $C_{12}\ H_{22}\ O_{13}$ lässt sich verwandeln in $C_8\ H_8\ O_{10}$, $C_4\ H_{10}\ O + H_4\ O_2$, welche 2 Atome Traubensäure, 1 Atom Aether und 2 Atome Wasser ausdrückt.

Die Aethertraubensäure enthält also 1 Atom Wasser mehr als die Aetherweinsäure. Demnach gleicht sie der krystallisirten Traubensäure, die zwei Atome Wasser enthält, während die Weinsäure nur eins hat.

Aethertraubensaure Salze. Alles was ich über die ätherweinsauren Salze angeführt habe, lässt sich auch auf die äthertraubensauren Salze, mit einigen Ausnahmen, anwenden. Sie geben z. B. nicht so schöne Krystalle als die ätherweinsauren Salze; einige enthalten mehr Krystallisationswasser als die entsprechenden ätherweinsauren. Das Wasser kann ihnen im trocknen luftleeren Raume entzogen werden; auf diese Weise getrocknet, haben sie dieselbe Zusammensetzung wie die ätherweinsauren Salze.

Aethertraubensaurer Baryt. Dieser ist ein weisses Salz, das in kleinen Prismen krystallisirt, die durch ihre Zusammenhäufungen kleine Warzen bilden.

In dieser Hinsicht unterscheidet er sich wesentlich vom ätherweinsauren Baryt. Er ist löslicher in warmem, als kaltem Wasser.

Alkohol von 95° und wasserfreier Holzgeist lösen ihn nicht auf.

2 Gr. dieses Salzes verloren im luftleeren Raume 0,139, was auf 100 Theile des Salzes 6,95 Wasser entspricht.

2 Gr. gaben 0,876 schwefelsauren Baryt oder 28,74 Baryt auf 100 Th. des Salzes.

Das Atomgewicht der Aethertraubensäure beträgt, nach diesen Resultaten berechnet, 2141,16.

1,3 Gr. dieses Salzes gaben 1,299 Kohlensäure und 0,495 Wasser. Demnach besteht es aus:

	Gefunden.	Berechnet.	
C	27,62	27,69	C_{12}
H	4,24	4,14	H_{22}
Baryt	28,74	28,89	Ba O
O	41,40	39.28	O_{13}
	100,00.	100,00.	

Die rationelle Formel dieses Salzes ist: C_8 H_8 O_{10}, C_4 [...]o O, Ba O + H_4 O_2. Berechnet man nach dieser Formel, [...]e viel 100 Theile des Salzes Krystallisationswasser enthalten, findet man 6,80, statt 6,95, wie es der Versuch giebt. Es [...]ht hieraus hervor, dass der ätherweinsaure und äthertrauben-[...]ure Baryt dieselbe Zusammensetzung haben, und dass die [...]ethertraubensäure mit der Aetherweinsäure isomerisch ist.

Aethertraubensaures Kali. Es ist weiss und besitzt den [...]mlichen Geschmack, wie das ätherweinsaure Kali; aber es krys-[...]llisirt nicht so gut. Seine Krystalle scheinen Prismen mit quadra-[...]cher Grundfläche zu sein, die an den Ecken der Grundfläche [...]rch sehr schiefe Facetten abgestumpft sind. Mit Ausnahme [...]r Grundflächen sind die übrigen Flächen im Allgemeinen zu [...]ein und zu wenig glänzend, um genaue Messungen damit [...]stellen zu können.

Man bereitet es wie das ätherweinsaure Kali.

2 Gr. verloren im trocknen luftleeren Raume 0,153 oder [...]65 Wasser auf 100 Theile des Salzes.

2 Gr. gaben 0,738 schwefelsaures Kali oder 19,95 Kali [...]f 100 Th. des Salzes. Seine Zusammensetzung entspricht 1 [...]tom Aethertraubensäure, 1 Atom Kali und 2 Atomen Was-[...]r. Nimmt man diese Zusammensetzung an, so hat man:

	Gefunden.	Berechnet.
Wasser .	7,65	7,63
Kali . .	19,95	20,03
Säure . .	72,40	72,34
	100,00	100,00.

Aethertraubensaures Silber. Es hat alle Eigenschaften [...]s ätherweinsauren Silbers, und verhält sich ganz wie dieses.

2 Gr. hinterliessen beim Erhitzen 0,754 metallisches Sil-[...]er, welche 0,810 Silberoxyd entsprechen, was auf 100 Th. [...]s Salzes 40,5 Silberoxyd macht.

Das Atomgewicht der Aethertraubensäure ist hiernach [...]131,6, statt 2129,57, wie es die Formel des äthertraubensauren [...]aryts giebt.

2 Gr. dieses Salzes, 1,190 Gr. Säure entsprechend, gaben 1,861 Kohlensäure und 0,570 Wasser. Demnach:

	Gefunden.	Berechnet.	
C	43,23	43,07	C_{12}
H	5,31	5,27	H_{18}
O	51,46	51,66	O_{11}
	100,00	100,00.	

Das äthertraubensaure Silber hat also die nämliche Zusammensetzung wie das ätherweinsaure.

Zweiter Theil.

Wirkung der Wein- und Traubensäure auf den Holzgeist.

Dumas und Péligot haben in ihrer vortrefflichen Abhandlung über den Holzgeist die Analogie gezeigt, die zwischen dieser Flüssigkeit und dem Alkohol Statt findet, und sie haben sich dabei überzeugt, dass man im Allgemeinen leichter die Verbindungen, welche das Methylen mit den verschiedenen Körpern bildet, als die ihnen entsprechenden mit dem Alkohol erhält. Diese Analogie bestimmte mich, die mit dem Alkohol gemachten Versuche auch mit dem Holzgeist anzustellen.

Alles was ich vorher in Bezug auf das Verhalten der Wein- und Traubensäure gegen den Alkohol angeführt habe, gilt auch von dem wasserfreien, wie mit Wasser verdünnten Holzgeist. Nur bemerke ich, dass, da diese beiden Säuren in dieser Flüssigkeit löslicher als im Alkohol sind, sie den Holzgeist schneller als den Alkohol in Aether umwandeln.

Weinmethylensäure. Man kann sie auf die bei der Aetherweinsäure angegebene Weise bereiten, allein es ist einfacher, zuerst bei Siedehitze 1 Theil ganz reine Weinsäure in seinem gleichen Gewichte wasserfreien oder wasserhaltigen Holzgeistes aufzulösen, und dann die Flüssigkeit bei einer Temperatur unter 100° in Syrupsconsistenz zu verwandeln. Bemerkt man, dass die Destillation langsam vor sich geht, so untersucht man den Syrup, ob er noch Weinsäure enthält; ist diess der Fall, so giesst man die destillirte Flüssigkeit zurück und setzt die Operation fort. Im entgegengesetzten Falle löst man ihn in der Hälfte seines Gewichts Wasser auf und dampft die Auflösung bei einer Temperatur unter 100° ab; man erhält so eine sehr dicke Flüssigkeit, die man einer freiwilligen Verdunstung über-

lässt; es setzen sich daraus Krystalle von Weinmethylensäure ab, und sehr oft wird die ganze Flüssigkeit durch und durch krystallinisch; diese Masse trocknet man im trocknen luftleeren Raume.

Bemerkung. Die Auflösung der syrupartigen Substanz in Wasser und die Abdampfung bei erhöheter Temperatur haben zum Zweck, den Holzgeist vollkommen auszutreiben, von dem, ohne diese Vorsicht, immer eine kleine Menge bei der Weinmethylensäure bleibt.

Lange Zeit, bevor ich das Resultat meiner Untersuchungen der Société philomathique mitgetheilt hatte, hatte Herr Biot, als er die Wirkung der in Holzgeist gelösten Weinsäure auf die polarisirten Lichtstrahlen kennen lernen wollte, eine Auflösung der Weinsäure in dieser Flüssigkeit in der Kälte bereitet, und sie im Wasserbade abgedampft. Als dieser Gelehrte erfuhr, dass ich mich mit Untersuchungen über die gegenseitige Einwirkung der Weinsäure auf den Alkohol beschäftigte, schickte er mir das syrupartige Product, das er erhalten hatte, und ersuchte mich, es zu untersuchen. Unter dem Mikroskope betrachtet, war durchaus nicht die geringste Spur von Krystallen zu sehen. Als es zwei Tage lang in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel sich selbst überlassen worden war, fand ich nach Verlauf dieser Zeit eine krystallinische Masse darin, die nichts anderes war, als vollkommen reine Weinmethylensäure.

Die Weinmethylensäure ist weiss, geruchlos, ihr Geschmack sauer, aber nicht süss, wie der der Aetherweinsäure. Sie ist dichter als Wasser, und krystallisirt in Prismen, von denen mehrere sich in Grundflächen endigen, die perpendiculär auf der Axe stehen, und die sich von denen unterscheiden, welche die Aetherweinsäure und Aethertraubensäure geben.

Sie zieht kaum Feuchtigkeit aus der Luft an, ist sehr löslich in kaltem und in allen Verhältnissen löslich in siedendem Wasser.

Das polarisirte Licht beweist zur Genüge, dass sie eine besondere Verbindung ist, in der die ursprünglichen Eigenschaften der sie bildenden Körper augenscheinlich abgeändert sind, und zwar noch in verschiedenerem Grade als sie es in der Aetherweinsäure sind.

Alkohol und Holzgeist lösen sie auf; sie ist wenig löslich in Aether und brennt mit einer Flamme, die der des Holzgeistes ähnlich ist.

Mit Wasser im Sieden erhalten, wandelt sie sich in Holzgeist und in Weinsäure um, die krystallisirt. Sie widersteht länger dieser zersetzenden Einwirkung als die Aetherweinsäure.

Einer höheren Temperatur ausgesetzt, schmilzt sie anfänglich, und giebt dann Wasser, Holzgeist, essigsaures Methylen und eine sehr dichte Flüssigkeit, in der ich nicht die Gegenwart von oxalsaurem Methylen, dessen Bildung mir unter diesen Umständen wahrscheinlich schien, auffinden konnte.

Wird eine wässerige Auflösung der Weinmethylensäure einer freiwilligen Verdunstung überlassen, so bildet sich eine Masse von Krystallen, die dieselben Eigenschaften wie diese Säure vor ihrer Auflösung haben.

Gegen Eisen, Zink und Zinn verhält sie sich wie die Aetherweinsäure. Sie bildet mit Baryt-, Kalk- und Strontianwasser Niederschläge, die sich in einem geringen Ueberschusse der Säure lösen; der letztere löst sich auch in Wasser.

Mit Kali bildet sie einen Niederschlag, wenn die Flüssigkeit ein wenig sauer ist.

Dieser Niederschlag ist nicht körnig-krystallinisch, wie mit der Weinsäure, sondern ist milchigt, unlöslich in einem Ueberschusse der Säure, aber löslich in einer sehr grossen Menge Wasser.

Unter dem Mikroskope betrachtet, zeigte er kein krystallinisches Ansehen.

Mit Natron giebt sie einen starken Niederschlag, sobald die Flüssigkeit sauer ist; er ist körnig, aber nicht krystallinisch, unlöslich in einem Ueberschusse der Säure, und löslich in viel Wasser.

Die Weinmethylensäure giebt in schwefelsaurem Kali und Natron keinen Niederschlag.

Wird sie zu essigsaurem Blei gesetzt, so giebt sie anfangs einen flockigen, dann einen pulverigen Niederschlag, wenn die Säure im Ueberschusse da ist. In letzterem Falle sind es flache Prismen, die von einem gemeinschaftlichen Mittelpuncte ausgehen, und sternförmig gruppirt sind.

Mit concentrirter salpetersaurer Silberauflösung giebt sie en flockigen Niederschlag, der in überschüssiger Säure unlich, und in Wasser ein wenig löslich ist.

0,5 Gr. gaben 0,668 Kohlensäure und 0,220 Wasser.

Demnach besteht sie aus:

	Gefunden.	Berechnet.	
C	. 36,94	37,03	C_{10}
H	. 4,88	4,83	H_{16}
O	. 58,18	58,14	O_{12}
	100,00.	100,00.	

Die Formel C_{10} H_{16} O_{12} kann auch geschrieben werden H_8 O_{10}, C_2 H_6 $O + H_2$ O, welche 2 Atomen Weinsäure, Atom des Monohydrats vom Methylen und 1 Atom Wasser tspricht.

Weinmethylensaures Kali.

Man erhält es wie das ätherweinsaure Kali.

Es ist weiss, geruchlos und krystallisirt in rechteckigen rismen.

Warmes Wasser löst weit mehr davon auf als kaltes.

Es ist unlöslich in wasserfreiem Holzgeiste und in Alkool von 95°. Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, erweicht s sich bei 150° und wird gelblich; bei 170° entbindet es veisse Dämpfe; bei 200° geht die Zersetzung vollständig vor ich, und man erhält dabei Kohlenwasserstoff, Kohlensäure, und ine Flüssigkeit, die essigsaures Methylen, Holzgeist, Essigiure, Wasser und eine syrupartige Substanz enthält.

Wird es längere Zeit mit Wasser sieden gelassen, so ldet es sich in Holzgeist und in doppelt weinsteinsaures ali um.

2 Gr. verloren im trocknen luftleeren Raume 0,084 Gr., elche 4,20 Wasser auf 100 Th. des Salzes entsprechen.

2 Gr. hinterliessen 0,820 schwefelsaures Kali, oder 22,17 h. Kali auf 100 Th. des Salzes.

Das Atomgewicht der Weinmethylensäure ist 1959,2.

1 Gr. dieses Salzes gab 1,039 Kohlensäure und 0,355 Vasser; es besteht demnach aus:

	Berechnet.	Gefunden.	
C .	28,72	28,79	C_{10}
H .	3,93	3,76	H_{16}
Kali	22,17	22,23	K O
O .	45,18	45,22	O_{12}
	100,00.	100,00.	

Berechnet man hieraus die rationelle Formel dieses Salzes, so hat man:

$$C_8\ H_8\ O_{10},\ C_2\ H_6\ O,\ K\ O + H_2\ O.$$

Berechnet man nun aus dieser Formel, wie viel 100 Th. des Salzes Krystallisationswasser enthalten, so findet man 4,23 statt 4,20, wie es der Versuch giebt.

Das Atomgewicht der Weinmethylensäure auch aus dieser Formel berechnet, beträgt 1951,73, welches nur wenig von dem oben angegebenen 1959,2 verschieden ist.

Wirft man einen Blick auf die Zusammensetzung des ätherweinsauren Kali's, so sieht man, dass es dem weinmethylensauren Kali entspricht.

Weinmethylensaurer Baryt.

Dieses Salz ist von Dumas und Péligot untersucht worden, welche es als aus einem Atom Weinmethylensäure, einem Atom Baryt und einem Atom Wasser zusammengesetzt gefunden haben.

Diese Chemiker erhielten es, indem sie eine Auflösung von Baryt in Holzgeist mit Weinsteinsäure, welche in derselben Flüssigkeit gelöst war, vermischten, und den Niederschlag mit wasserfreiem Holzgeist auswuschen. Sie machten die Beobachtung, dass, wenn man ihn mit Wasser auswäscht und er gelatinös ist, er körnig wird, sein Ansehen verändert und sich in einfach weinsauren Baryt verwandelt. Das Salz, welches ich untersuchte, war wie der ätherweinsaure Baryt dargestellt worden, da es jedoch schwer krystallisirt, so setzte ich seine wässerige Lösung der freien Luft aus. Will man die Verdampfung des Wassers durch eine gelinde Wärme beschleunigen, so erhält man gewöhnlich nur eine syrupartige Masse ohne Krystalle.

Der weinmethylensaure Baryt ist weiss, von bitterem Geschmacke, und krystallisirt in glänzenden grossen Prismen, von denen einige sich in schief abgeschnittenen Flächen endigen.

Er ist unlöslich in wasserfreiem Holzgeist und in Alkohol
n 95°.

In warmem Wasser ist er löslicher als in kaltem.

In dieser siedenden Flüssigkeit zersetzt er sich leichter als
s weinmethylensaure Kali.

Einer Temperatur von 150 bis 160° ausgesetzt, giebt er
ne syrupartige Flüssigkeit von einem knoblauchartigen Geruch,
e Wasser, Holzgeist, essigsaures Methylen und eine krystal-
sirbare Substanz enthält, die man durch Abdampfen erhält.
iese Substanz war in kaltem Wasser löslich und zeigte nicht
e Eigenschaften des oxalsauren Methylens.

Methylentraubensäure.

Man bereitet sie wie die Aetherweinsäure, oder besser auf
e zweite Art, wie sie bei der Darstellung der Weinmethylen-
iure angegeben ist.

Diese Säure ist weiss, geruchlos und ihr Geschmack der-
elbe wie der der Weinmethylensäure, mit der sie viele Aehn-
chkeit hat.

Sie krystallisirt in geraden rechteckigen Prismen, die auf
en Längenkanten abgestumpft sind, und in Rhomböidal-Pris-
en übergehen.

Wasser, Alkohol, Aether wirken auf sie, wie auf die
Veinmethylensäure. Siedendes Wasser zersetzt sie in Holz-
eist und Traubensäure, welche krystallisirt. Sie widersteht
ieser Zersetzung länger als die Weinsäure und die Aethertrau-
ensäure.

Wird ihre wässerige Lösung der freiwilligen Verdunstung
berlassen, so verändert sie sich nicht.

Sie brennt mit einer Flamme ähnlich der des Holzgeistes.

Einer höheren Temperatur ausgesetzt, giebt sie dieselben
roducte wie die Weinmethylensäure. Gegen Eisen, Zink und
inn verhält sie sich auch wie diese.

Mit verschiedenen Reagentien versetzt, gab sie folgende
esultate:

Mit Barytwasser einen in überschüssiger Säure oder Was-
er löslichen Niederschlag.

Mit Strontianwasser einen in überschüssiger Säure unlös-

lichen, in überschüssigem Wasser aber löslichen Niederschlag.

Mit Kalkwasser einen Niederschlag, der aus nadelförmigen, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunct gruppirten, Prismen bestand. Dieser Niederschlag ist unlöslich in überschüssiger Säure. Mit kaustischem oder kohlensaurem Natron entstand in keinem Falle ein Niederschlag.

Diese drei letzteren Eigenschaften dienen zu ihrer Unterscheidung von der Weinmethylensäure.

Mit Kali gab sie, wenn die Flüssigkeit sauer war, einen in überschüssigem Wasser löslichen Niederschlag.

In neutralem und basisch essigsaurem Blei gab sie einen flockigen Niederschlag, der ohne bestimmte Gestalt und in überschüssiger Säure löslich war. In einer gesättigten schwefelsauren Kaliauflösung brachte sie selbst nach sechzehn Stunden keinen Niederschlag hervor.

Mit concentrirter salpetersaurer Silberauflösung gab sie einen weissen flockigen und in überschüssiger Säure unlöslichen Niederschlag.

0,7 Gr. Methylentraubensäure gaben 0,888 Kohlensäure und 0,342 Wasser. Sie besteht also aus:

	Gefunden.	Berechnet.	
C .	35,08	35,11	C_{10}
H .	5,41	5,16	H_{18}
O .	59,51	59,73	O_{13}
	100,00.	100,00.	

Die Formel $C_{10}\ H_{18}\ O_{13}$ kann auch geschrieben werden: $C_8\ H_8\ O_{10},\ C_2\ H_6\ O + H_4\ O_2$.

Demnach hat die Methylentraubensäure eine der der Aethertraubensäure durchaus ähnliche Zusammensetzung.

Methylentraubensaures Kali.

Man bereitet es wie das ätherweinsaure Kali.

Es ist weiss, geruchlos und krystallisirt in geraden sehr gut ausgebildeten Prismen.

Warmes Wasser löst es leichter, als kaltes.

Es ist unlöslich in wasserfreiem Holzgeist und in Alkohol von 95°. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, erweicht es sich bei 100°; bei 150° erleidet es eine anfangende Zersetzung bei 170° ist die Zersetzung bemerkbarer, und bei 200° ent-

finden sich dieselben Producte wie bei dem weinmethylensaurem Kali.

Wird es längere Zeit mit Wasser im Sieden erhalten, so zersetzt es sich in Holzgeist und in saures, traubensaures Kali.

2 Gr. verloren im trocknen luftleeren Raume 0,085 oder 4,25 Wasser auf 100 Th. des Salzes.

2 Gr. gaben 0,823 schwefelsaures Kali, welche 22,25 Kali auf 100 Th. des Salzes entsprechen.

Das Atomgewicht der Methylensäure ist also 1498,71.

1 Gr. dieses Salzes gab 1,029 Kohlensäure und 0,351 Wasser.

Es folgt daraus:

	Gefunden.	Berechnet.	
C .	28,37	28,79	C_{10}
H .	3,89	3,76	H_{16}
Kali	22,25	22,23	K O
O .	45,49	45,22	O_{12}
	100,00.	100,00.	

Die rationelle Formel dieses Salzes ist $C_8\,H_8\,O_{10}$, $C_2\,H_6\,O$, K O + H_2 O.

Hiernach sieht man, dass das weinmethylensaure und methylentraubensaure Kali dieselbe Zusammensetzung haben.

Berechnet man nach dieser Formel, wie viel 100 Th. des Salzes Krystallisationswasser enthalten, so erhält man 4,23 statt 4,25 wie es der Versuch giebt.

Das Atomgewicht der Methylentraubensäure beträgt nach der Formel berechnet 1951,73, was wenig von dem gefundenen 1948,71 abweicht.

Methylentraubensaurer Baryt.

Die Bereitungsart ist dieselbe wie die des weinmethylensauren Baryts.

Er ist weiss, und von demselben Geschmack, wie der weinmethylensaure; er krystallisirt in Prismen, deren Grundfläche ein Parallelogramm ist. Der Winkel der beiden anliegenden Seitenflächen beträgt 119°; der Neigungswinkel der Grundfläche auf die eine der Seitenflächen ist 87°, während er bei der anderen 113° beträgt.

Dieses Salz enthält 4 Atome Krystallwasser; der Luft aus-

gesetzt verliert es drei, wird undurchsichtig und von atlasartigem Ansehen.

Das nicht efflorescirte Salz wird bei 60° weich, und entbindet bei 100° Dämpfe, welche sich zu schönen krystallinischen Blättchen verdichten; unter dem Mikroskope gesehen, scheinen sie Prismen mit rechteckiger Grundfläche zu sein.

Bei 105° schmilzt es, bei 120° siedet es, bei 130° ist die Flüssigkeit durchsichtig, bei 175° wird sie gelb, und bei 205° ist die Zersetzung sehr deutlich wahrzunehmen.

Die Flüssigkeit im Recipienten enthält Wasser, essigsaures Methylen, Holzgeist und eine krystallinische Substanz, die man durch gelindes Abdampfen erhält. Diese Substanz schien mir dieselbe zu sein, wie die, welche sich bei 100° condensirt.

Bedient man sich des efflorescirten methylentraubensauren Baryts, so fängt die Substanz erst bei 130° in der Wölbung der Retorte an zu krystallisiren und man muss die Temperatur bis zu 140° steigern, um reichlich Dämpfe zu erhalten.

Da die krystallisirte Substanz nicht oxalsaures Methylen war, wie ich zu glauben geneigt war, sollte sie da vielleicht weinsaures Methylen sein?

Dieses Product werde ich später noch untersuchen.

Der methylentraubensaure Baryt ist löslicher in warmem, als in kaltem Wasser.

Er ist unlöslich in wasserfreiem Holzgeist und in Alkohol von 95°.

2 Gr. dieses an der Luft efflorescirten Salzes verloren im trocknen luftleeren Raume 0,076 oder 3,80 Wasser auf 100 des Salzes.

2 Gr. gaben 0,959 schwefelsauren Baryt oder 31,47 Baryt auf 100 Th. des Salzes.

Das Atomgewicht der Methylentraubensäure ist nach diesen Resultaten 1968,24.

1 Gr. des efflorescirten Salzes gab 0,886 Kohlensäure und 0,305 Wasser.

Man hat also:

	Gefunden.	Berechnet.	
C .	24,50	25,30	C_{10}
H .	3,38	3,29	H_{16}
Baryt	31,47	31,67	Ba O
O .	40,65	39,74	O_{12}
	100,00.	100,00.	

Die rationelle Formel dieses Salzes ist: $C_8 H_8 O_{10}$, $C_2 H_6 O$, Ba O + H_2 O.

Berechnet man nach dieser Formel, wie viel 100 Th. des Salzes Krystallwasser enthalten, so findet man 3,72 statt 3,80 wie es der Versuch giebt.

Der methylentraubensaure Baryt hat dieselbe Zusammensetzung wie der weinmethylensaure.

Bemerkung. Man nimmt jetzt allgemein an, dass bei der Analyse eines alkalischen Salzes mit organischer Säure, sich ein basisch kohlensaures Salz bilde, was einen Irrthum bei Bestimmung des Kohlenstoffs zur Folge habe. Bei den von mir analysirten alkalischen Salzen fand ich, dass, wenn die Menge des angewandten Kupferoxyds 180 Mal mehr, als das Gewicht der organischen Substanz betrug, niemals ein kohlensaures Salz in der Verbrennungsröhre zurückblieb.

Ich weiss nicht, ob diess auch bei anderen alkalischen Salzen mit verschiedenen Säuren der Fall sein würde.

Ich glaubte diese Bemerkung machen zu müssen, eines Theils, um den Einwürfen zu begegnen, die man gegen die Genauigkeit der Bestimmung des Kohlenstoffs in den von mir analysirten alkalischen Salzen würde haben machen können, und anderen Theils, um zu zeigen, dass es Salze mit organischen Säuren giebt, die genau analysirt werden können.

Schlussbemerkungen.

Die Weinsäure und Traubensäure verwandeln den Alkohol in Aetherweinsäure und Aethertraubensäure, und den Holzgeist in Weinmethylensäure und Methylentraubensäure. Diese Umbildungen erfolgen augenblicklich bei erhöhter Temperatur, und finden auch bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit Statt, die um so kürzer ist, je höher das Thermomether steht.

Es findet kein so grosser Unterschied zwischen dem ätherbildenden Vermögen der Wein- und Traubensäure, und dem der Schwefelsäure Statt, als man allgemein annimmt.

Da die Umbildung des Alkohols oder Holzgeistes in Aether durch die Weinsäure und Traubensäure allein, und ohne die Gegenwart der Schwefelsäure vor sich geht, so bin ich geneigt zu glauben, dass alle, selbst die schwachen Säuren, vorausgesetzt, dass sie sich in Alkohol oder Holzgeist auflösen können, im Stande sind, Aetherbildung zu bewirken, ohne dass die Gegenwart einer energischen unorganischen Säure nöthig wäre.

Die krystallisirte Aetherweinsäure kann durch zwei Atome wasserfreie Weinsäure, ein Atom Aether und ein Atom Wasser, oder auch durch einen doppeltweinsauren Aether mit einem Atom Wasser ausgedrückt werden.

Die krystallisirte Aethertraubensäure unterscheidet sich von der Aetherweinsäure nur durch ein Atom Wasser, dass sie mehr enthält; ihre Zusammensetzung und ihre Sättigungscapacität sind dieselben, wie bei dieser Säure.

Es ist bemerkenswerth, dass hier, wie bei der Traubensäure, das einzige Atom Wasser mehr, diesem Producte alle merkbare Wirkung auf das polarisirte Licht raubt.

Die ätherweinsauren und äthertraubensauren Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, verlieren es, wenn man sie in den trocknen luftleeren Raum bringt. In diesen getrockneten Salzen entspricht jede Säure einzeln, zwei Atomen wasserfreier Weinsäure und einem Atom Aether. Sie unterscheiden sich in dieser Hinsicht nur dadurch von den entsprechenden ätherschwefelsauren Salzen, dass in diesen die Schwefelsäure die Weinsäure ersetzt.

Die Weinmethylensäure und die Methylentraubensäure entsprechen vollkommen der Aetherweinsäure und der Aethertraubensäure. Dasselbe gilt von den Salzen, welche man mit den beiden ersten und den beiden letzteren Säuren darstellt.

Diese Resultate würden zum Ueberfluss noch die Analogie bestätigen, die zwischen dem Alkohol und dem Holzgeist Statt findet, eine Analogie, die so vortrefflich durch Dumas und Péligot dargethan worden ist.

Die Winkelmessungen, welche in dieser Abhandlung vorkommen, sind von Hrn. Delafosse gemacht.

II.

Ueber eine aus Caoutchouk vermittelst der zerstörenden Destillation erhaltene flüchtige Flüssigkeit, nebst Bemerkungen über einige andere empyreumatische Substanzen,

von

WILHELM GREGORY.

(Aus the London and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of Science. Third. Series No. 55. November 1836, S. 322.)

Vor einigen Jahren nahm Herr Enderby von London ein Patent auf die Erzeugung einer flüchtigen entzündlichen Flüssigkeit vermittelst der Destillation des Caoutchouk. Diese Flüssigkeit hat sehr merkwürdige Eigenschaften. Nach der Bereitungsart des Herrn Enderby ist sie farblos, sehr flüssig, hat keinen Geschmack, aber einen eigenthümlichen ätherischen Geruch. Ihr specifisches Gewicht ist sehr gering und beträgt 0,680. Sie kommt bei einer Temperatur unter 100° Fahrenheit zum Sieden. Da bis jetzt noch keine Untersuchung dieser merkwürdigen Substanz bekannt gemacht worden ist, so stehe ich nicht an, die Resultate einiger Versuche zu veröffentlichen, die ich während der letzten zwei Jahre zu verschiedenen Zeiten darüber gemachthabe.

Da Herr Enderby sein Oel blos durch Rectificirung reinigt, so beschäftigte ich mich zuerst damit, diesen Process so weit als möglich zu treiben, um die wenigen flüchtigen Substanzen, die anwesend sein könnten, zu entfernen. Durch wiederholte Rectificationen, die ohne Sieden bei ungefähr 80° bis 90° Fahrenheit vorgenommen wurden, erhielt ich zuletzt eine Flüssigkeit, die bei 60° Fahrenheit das specifische Gewicht 0,666 hatte, und dem des durch Destillation von Oel erhaltenen Eupions des Dr. Reichenbach sehr nahe kam, welches 0,655 beträgt. Jedoch ist die neue Flüssigkeit kein Eupion, denn sie siedet bei ungefähr 90° Fahrenheit, und wird von Schwefelsäure augenblicklich zersetzt, während das Eupion bei 110° Fahrenheit siedet und der Wirkung dieser Säure widersteht.

Der Siedepunct des neuen Oeles ist nicht constant. Das von 0,670 specifischem Gewichte, siedet bei 95° Fahrenheit,

aber die Temperatur steigt bald und erreicht gegen das Ende der Destillation 170° Fahrenheit. Folglich können wir es nicht als eine ungemischte Verbindung ansehen.

Ich nahm etwas von dieser Flüssigkeit voriges Jahr mit nach Giessen und unterwarf es unter den Augen des Professor Liebig der Analyse. Ob ich nun gleich keine sehr befriedigenden Resultate von der Analyse einer Substanz erwartete, die offenbar nicht frei von Beimischung war, so war ich um so mehr erstaunt, Resultate zu erhalten, die in 100 Theilen eine mit der des ölbildenden Gases identische Zusammensetzung anzeigten.

Zunächst untersuchte ich nun die Wirkung der Schwefelsäure auf die neue Flüssigkeit. Wird die Säure derselben in grosser Menge zugesetzt, so wird augenblicklich ein Theil des Oeles zersetzt, während das Uebrige durch die sich dabei entwickelnde Hitze sich verflüchtigt und eine schwarze, halbflüssige Masse zurücklässt. Wird aber die Säure dem Oele nach und nach am Boden einer langen Röhre zugesetzt, die durch den Daumen verschlossen und nach jedem Zusatze abgekühlt wird, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die auf der Oberfläche der schwarzen oben erwähnten Masse schwimmt.

Wenn der Zusatz neuer Säure keine weitere Entwickelung von Hitze bewirkt, so kann die Flüssigkeit abgegossen, mit einer Kaliauflösung gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt werden.

Diese Flüssigkeit hat sehr von denen des Oels, das dieselbe gegeben hat, verschiedene Eigenschaften. Sie hat einen aromatischen, dem des Terpenthins ähnlichen Geruch, und sie kocht jetzt bei ungefähr 440° Fahrenheit. Jedoch ungeachtet dieser merkwürdigen Veränderung gab die Analyse des modificirten Oeles Resultate, die denen der ursprünglichen Flüssigkeit nahe kamen, indem es in 100 Theilen ganz wie ölbildendes Gas zusammengesetzt war.

Diese Analysen wurden im September 1835 angestellt. In den Annalen der Pharmacie, October 1835, hat Professor Liebig die Chemiker auf die merkwürdige Veränderung aufmerksam gemacht, die durch Schwefelsäure auf das Oel des Caoutchouk hervorgebracht wird, und hat die Vermuthung aufgestellt, dass diese Veränderung in der Ver-

wandlung dieses Oeles in Eupion bestehe, das der Schwefelsäure widersteht. Ist diess der Fall, fährt er fort, so ist es dann möglich, dass man Eupion blos aus dem Oele des Theers vermittelst der bei seiner Bereitung gebrauchten Schwefelsäure erhalten kann.

Ich kann dieser Ansicht nicht beistimmen. Das Eupion Reichenbach's siedet bei 110° Fahrenheit, und das erwähnte Oel bei 440° Fahrenheit. Ferner ist Beider Geruch verschieden, und geben wir auch zu, dass sie dem Wesen nach dieselbe Substanz sind, so muss doch eins derselben im höchsten Grade unrein sein und irgend eine andere Substanz enthalten.

Ich muss jedoch hier eine sonderbare Thatsache erwähnen. Als ich selbst Caoutchouk der zerstörenden Destillation unterworfen hatte, erhielt ich nicht Herrn Enderby's Oel; nach einem Zusatze von Schwefelsäure aber zu den flüchtigeren Producten, erhielt ich eine Substanz, die ich für unreines Eupion hielt. Dass es mir nicht gelang das neue Oel zu erhalten, schreibe ich einer Verschiedenheit der Temperatur zu.

Professor Liebig ist geneigt, anzunehmen, dass die anderen von Reichenbach beschriebenen Substanzen Producte der Reaction und nicht Educte sind. Ich möchte ihn aber doch erinnern, dass Kreosot zum Beispiel im Theer durch seinen Geruch und seine der Fäulniss widerstehende Eigenschaft entdeckt werden kann; dass ferner, nach Reichenbach, sowohl Eupion als Paraffin durch blosse Rectificirung so gereinigt werden können, dass sie ihre charakteristischen Eigenschaften zeigen, und dass endlich Paraffin aus dem Petroleum von Rangoon in vollkommener Reinheit ausgezogen werden kann, ohne dass ein stärkeres Auflösungsmittel als Schwefeläther gebraucht wird.

Herr Hess erwähnt in einem in der kaiserlichen Akademie der Wissenschaft zu Petersburg am 11ten März *) 1836 vorgelesenen Aufsatze einige in Bezug auf den gegenwärtigen Gegenstand höchs anziehende Umstände. Nachdem er die Analogie zwischen dem Steinöl und dem Eupion Reichenbach's erwähnt hat (ich hatte diese Analogie bereits in einer der königlichen Societät zu Edinburg im December 1834 vorgelesenen und seitdem in den Verhandlungen derselben erschienenen Abhandlung dargethan) äussert er, dass er bei Befolgung des Reichenbach-

*) Annales de Chimie Vol. LXI, S. 331.

schen Verfahrens bei der Bereitung des Eupions aus Oel eine Flüssigkeit von 0,71 specifischem Gewichte erhalten habe, deren specifisches Gewicht durch die Wirkung des Kali's zuletzt nicht mehr als 0,648 betrug, und deren Siedpunct von 68° bis 110° Fahrenheit war.

Er fand, dass diese Flüssigkeit die Zusammensetzung des ölbildenden Gases habe. Sie enthielt, wie er sagt, nur sehr wenig Eupion, das durch Schwefelsäure ausgeschieden werden kann.

Nun machen es meine oben beschriebenen Versuche äusserst wahrscheinlich, dass Herrn Hess's Flüssigkeit mit der des Herrn Enderby identisch ist, und dass das aus derselben vermittelst Schwefelsäure ausgeschiedene Oel nicht Eupion ist, sondern das von mir analysirte zweite Oel.

Da Herr Hess vorher gezeigt hatte, dass das reine Steinöl dieselbe Zusammensetzung habe, wie ölbildendes Gas, und seinen Eigenschaften nach, wie ich auch bewiesen hatte, mit dem Eupion sehr übereinstimmend war: so hält er es für höchst wahrscheinlich, dass die Zusammensetzung des Eupions dieselbe sei.

Er theilt darauf die sehr zahlreichen Zusammensetzungen, die darin übereinstimmen, dass sie wie ölbildendes Gas in 100 Theilen ungefähr 85,7 Kohlenstoff und 14,3 Wasserstoff enthalten, in zwei Reihen. Die eine, zu der Paraffin, Eupion und ölbildendes Gas gehören, nennt er die passive, weil die Körper derselben nicht auf Schwefelsäure wirken; die andere dagegen, zu der Faraday's vierfacher Kohlenwasserstoff und sowohl das von ihm erhaltene Oel, so wie des Herrn Enderby's gehören, nennt er die active, weil die Körper derselben stark auf diese Säure wirken. Ich habe diese Ansicht hier erwähnt, um die Aufmerksamkeit auf die durch meine Versuche bestätigte auffallende Thatsache zu lenken, dass Herrn Enderby's Oel, das zu einer von diesen Classen gehört, wenigstens zum Theil durch die Wirkung der Schwefelsäure in eine zu der anderen Reihe gehörenden und dieselbe Zusammensetzung behaltenden Flüssigkeit verwandelt wird.

Ein anderer der Beobachtung werther Umstand ist der, dass mehrere der in Rede stehenden Flüssigkeiten in Absicht auf Zusammensetzung gleichförmige Resultate geben, selbst wenn

sich bei ihrer Analyse eine Verschiedenheit hinsichtlich der Dichtigkeit und Flüchtigkeit ergiebt. Es ist nachgewiesen worden, dass diess gleichfalls bei dem Terpenthin- und Citronenöle der Fall sei, und scheint auf das Dasein einer fast unbeschränkten Anzahl polymerischer Verbindungen des Kohlen- und Wasserstoffes hinzudeuten.

Als Herrn Enderby's Flüssigkeit zuerst bekannt wurde, galt sie für ein vortreffliches Auflösungsmittel des Caoutchouks, was ihr wegen ihrer grossen Flüchtigkeit einen sehr hohen Werth verliehen haben würde. Ich kann aber nicht unerwähnt lassen, dass ich bis jetzt noch nicht eine Probe davon gesehen habe, die, unter was auch für Umständen, bei mir diese Eigenschaft gehabt hätte. Zwei Herren sagten mir zwar, es wäre ihnen gelungen Caoutchouk vermittelst derselben aufzulösen; als sie aber den Versuch mit dieser Flüssigkeit wiederholen sollten, so mislang er Beiden. Sollte daher dieselbe ein Auflösungsmittel des Caoutchouk sein, so müsste diess unter Bedingungen sein, die mir unbekannt sind.

III.

Organische Basen.

(L'Institut 4ème année No. 184.)

In einer der letzten Sitzungen der Akademie las Hr. Dumas in seinem und Hrn. Chevreul's Namen folgenden Bericht über eine Abhandlung des Herrn Pelletier vor, die die Wirkung des Jods auf die organischen Basen zum Gegenstande gehabt hatte.

Es ist hinlänglich bekannt, dass die Chemiker, hinsichtlich der zusammengesetzten Körper, Säuren und Basen unterscheiden. Diese Eintheilung ist zugleich eine der ältesten und nützlichsten, welche man in der Chemie angenommen hat. Bis vor wenigen Jahren noch liessen sich alle bekannten Basen in zwei Abtheilungen bringen; die eine enthielt die basischen Oxyde, und die andere das Ammoniak und die diesem ähnlichen Körper. Als die Entdeckung der salzfähigen organischen Basen hinlänglich erwiesen war, fragte es sich, ob sie zu den basischen Oxyden oder zu den mit dem Ammoniak gleichartigen Verbindungen zu stellen seien.

Nun konnte man diess nicht aus ihrer Zusammensetzung bestimmen; denn wenn diese Basen Sauerstoff wie die Metalloxyde enthalten, so enthalten sie auch Stickstoff und Wasserstoff wie das Ammoniak. Man musste also zu anderen Mitteln seine Zuflucht nehmen.

Die Chemie stellt in dieser Beziehung einige allgemeine Principien auf.

Wenn sich nämlich Metalloxyde mit Wasserstoffsäuren verbinden', mit Salzsäure z. B., so bilden sie Wasser und eine Chlorverbindung, da die gegenseitige Zersetzung der beiden Körper immer vor sich gehen kann, wenn die Umstände günstig sind. Ammoniak und die Wasserstoffsäuren verbinden sich dagegen ohne diese Reaction. Unterwirft man die organischen Alkalien diesem Versuche, so sieht man, dass sie sich rein und einfach mit der Salzsäure verbinden, wie es Herr Liebig dargethan hat. Sollten jedoch noch einige Zweifel in dieser Beziehung vorhanden sein, so würden sie durch die Versuche des Hrn. Pelletier, welche beweisen, dass diese Alkalien sich ohne gegenseitige Zersetzung mit der Jodwasserstoffsäure verbinden, vollkommen gehoben werden.

Hieraus geht hervor, dass man die Pflanzenalkalien unter die Gruppe zu stellen hätte, zu der das Ammoniak gehört, und nicht unter die den Metalloxyden analogen Salze. Allein wenn man, statt die Basen mit Wasserstoffsäuren zu verbinden, sie mit Sauerstoffsäuren vereinigt, so zeigen sie andere Charaktere, die nicht weniger Aufmerksamkeit verdienen. Denn die Metalloxyde können bei ihrer Vereinigung mit Sauerstoffsäuren immer Salze ohne Wasser bilden, während Ammoniak sich nur mit diesen Säuren bei Gegenwart von Wasser verbinden kann. Im Allgemeinen enthält ein durch eine Sauerstoffsäure gebildetes Ammoniaksalz ein Atom Wasser, das unerlässlich zu seinem Bestehen ist. Verbinden sich die organischen Alkalien mit Sauerstoffsäuren, so bilden sie nach Hr. Baup Salze ohne Wasser; die Analysen von Serullas bestätigen diese Annahme, und die von Hrn. Pelletier mit einigen jodsauren Verbindungen angestellten, würden dasselbe Resultat haben. Demnach würden die organischen Alkalien wegen ihres Verhaltens zu den Sauerstoffsäuren, statt mit dem Ammoniak in eine Classe

zu kommen, vielmehr unter den den Metalloxyden analogen Basen ihren Platz einnehmen.

Man sieht also, dass die Principien der Eintheilung, welche bis jetzt gerechtfertigt schienen, in diesem Falle zu widersprechenden Schlüssen führen würden, da die Wirkung der Wasserstoffsäuren die organischen Alkalien auf die Seite des Ammoniaks, und die der Sauerstoffsäuren sie auf die Seite des Kali's oder Kalks z. B. stellt. Man würde sich also veranlasst sehen, eine besondere Classe für die organischen Alkalien zu bilden, da man nicht wusste, zu welcher der beiden vorhergehenden sie zu stellen wären.

Diese Betrachtungen verdienten meiner Meinung nach mit ganz vorzüglicher Sorgfalt beachtet zu werden. Die Analysen von Baup, Serullas, und selbst die von Pelletier genügen wohl, um die atomistischen Verhältnisse der dargestellten Säuren und Basen auszudrücken, allein sie genügen vielleicht nicht, um darzuthun, ob die analysirten Salze das Atom Wasser, welches den schwierigen Punct ausmacht, enthalten, oder nicht, — oder sind wenigstens nicht hinreichend, um allen Einwürfen in dieser Beziehung zu begegnen.

Die allgemeine Natur der organischen Alkalien kann noch durch andere als die bisher angewandten Mittel erkannt werden; denn man weiss, dass Chlor, Brom oder Jod auf die Sauerstoffbasen ganz anders als auf die Wasserstoffbasen einwirken. So bildet Chlor z. B. mit Sauerstoffbasen metallische Chlorverbindungen, und zu gleicher Zeit auch chlorigsaure oder chlorsaure Salze; die Wasserstoffbasen zersetzt es, indem es sich des Wasserstoffes bemächtiget. Die organischen Alkalien verhalten sich, wenigstens nach der Wirkung des Jods zu schliessen, mit Körpern dieser Art weder wie Wasserstoff-, noch wie Sauerstoffbasen. Denn bei Anwesenheit von Wasser verbinden sich das Jod und diese Basen ohne Zersetzung, und bilden bestimmte, krystallisirbare chemische Verbindungen. Diese Basen werden also nicht wie das Ammoniak zersetzt und sie bilden weder jodigsaure noch jodsaure Salze wie die Metalloxyde. So bildet das Strychnin eine neutrale, das Brucin eine Doppeljodverbindung, und das Cinchonin wie das Chinin eine basische Jodverbindung. Beim Morphin kommen verwickeltere Reactionen vor. Man hat also folgende Verbindungen:

1 At. Strychnin	.	2 At. Jod	
1 - Brucin	.	4 -	-
1 - Cinchonin	.	1 -	-
1 - Chinin	.	1 -	-

Herr Pelletier, der ihre Existenz dargethan hat, bemerkt, dass die erwähnten Basen sich bei ihrer Vereinigung mit Jod wie Radicale verhalten. Diese Bemerkung wird gegründet erscheinen, wenn wir hinzufügen, dass Hr. Pelletier unter andern nicht wesentlichen Eigenschaften eine erwähnt, die ein vorzügliches Interesse hat. Werden nämlich die Jodverbindungen dieser Basen mit salpetersaurem Silber zusammengebracht, so geben sie Jodsilber ohne Entbindung von Sauerstoff. Die Basen bemächtigen sich dabei des Sauerstoffs und verändern sich ganz so, als wenn man sie mit einer oxydirenden Säure behandelt; aber in diesem Falle würde die deutlicher ausgesprochene Reaction wohl neue Verbindungen bilden können, die den angewandten Jodverbindungen entsprechen.

Nachdem Hr. Dumas den Verfasser veranlasst hat, sich mit der Untersuchung dieser neuen Körper zu beschäftigen, bei denen die Theorie der Zusammensetzung der organischen Alkalien unter einem ganz neuen Gesichtspuncte erscheint, fügt er noch Folgendes hinzu:

Der Hauptsache nach kurz zusammengefasst, hat Hr. Pelletier in seiner Arbeit den Beweis für die Existenz dieser Jodverbindungen mit den organischen Alkalien geliefert, und den für die Oxyde, welche ihnen wahrscheinlich entsprechen, ferner enthält sie die Analysen einiger wasserfrei scheinenden jodsauren, und die einiger jodwasserstoffsauren Salze, die sich ohne Zersetzung der Base und Säure bildeten. Diese vier Reihen von Körpern bieten vielleicht nur ein geringes praktisches Interesse dar, allein die philosophischen Betrachtungen, die sich daran knüpfen, sind nicht ohne Interesse.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Analyse von Blasensteinen.*

(L'Institut 4ème année No. 177.)

Herr de **Konink** theilte unlängst der pariser Akademie die Resultate einer Analyse mit, die er mit zwei Blasensteinen, einem Gallensteine und einem Nierensteine, gemacht hatte.

Der erstere dieser Steine, der Gallenstein, war nicht blos wegen seiner Grösse merkwürdig, sondern auch wegen der Art, wie er aus dem Körper des Individuums herausgebracht worden war. Er schien in der Galle eines Individuums entstanden zu sein, das seit 9 Jahren ein Geschwür in der rechten Seite hatte, und seine Anwesenheit scheint die Ursache desselben gewesen zu sein, da nach dem Abgange des Steins auf natürlichem Wege, dieses Individuum ganz wieder hergestellt war, und die Wunde vollkommen vernarbte. Folgendes ist die Beschreibung dieses Steines:

Er hatte eine länglich ovale Form, war an den Grundflächen platt, und man bemerkte auf seiner Oberfläche einige Eindrücke, wahrscheinlich von dem Wiederstande der Wände, die ihn einschlossen, herrührend. Er zeigte indessen nicht jene abgeriebene und polirte Oberfläche, wie die meisten Gallensteine, welche im Allgemeinen von der gegenseitigen Reibung dieser fremdartigen Körper herrührt, und dieser Umstand lässt vermuthen, dass er blos allein vorhanden war. Seine Farbe war olivengelb, und an den Grundflächen etwas ins Weisse spielend; die der eingedrückten Stellen war dunkler, sein Geruch war sehr angenehm und näherte sich dem der grauen Ambra.

Er war leichter als Wasser; mitten durchgesägt, schien er keinen besonderen Kern zu haben, um [illegible] er sich hätte

bilden können. Vom Mittelpunct gingen nach der Peripherie strahlenförmige Streifen, die aus kleinen krystallinischen, durchsichtigen und schwach gelb gefärbten Blättchen gebildet waren. Der krystallinische Kern war in eine Rinde von derselben Substanz eingehüllt, die jedoch nicht krystallinisch und dichter war; eben so war ihre Farbe weisser. Diese Rinde, welche beinahe auf ihrem ganzen Umfange keine grössere Dicke als 1 bis 1 ½ Millimeter zeigte, hatte an ihrem Scheitel 2 bis 2 ½, und liess daselbst eine kleine Höhlung zwischen sich und dem krystallinischen Kern. Diese Höhlung war mit dem gelben Farbstoffe der Galle angefüllt. Der grösste Durchmesser des Steines betrug 21 ½, seine Höhe 43 Millimeter, und er wog 10,36 Gramm.

Folgendes ist seine Zusammensetzung:

Cholesterin	94,95
Gelber Farbstoff der Galle .	1,41
Kohlensaurer Kalk . . .	1,00
Picromel	2,43
Flüchtiges Oel und Verlust .	0,21
	100,00.

Da diese Zusammensetzung derjenigen entspricht, welche die meisten Chemiker bei solchen Gallensteinen gefunden haben, die nach dem Tode des Individuums aus dem Körper genommen wurden, so unterliegt es keinem Zweifel, dass der hier in Rede stehende denselben Ursprung gehabt hat.

Den zweiten Stein, den Hr. Konink analysirte, fand er zusammengesetzt aus:

Phosphorsaurer Ammoniak Talkerde .	83,673
Phosphorsaurem Natron	7,310
Chlornatrium	3,162
Chlorammonium	2,644
Kieselerde	0,356
Eiweissstoff	1,120
Thierische im Wasser lösliche Substanz .	0,636
Verlust	1,099
	100,00.

Merkwürdig hierbei ist, dass die Analyse nicht die geringste Spur von Kalk nachweist.

Die Grösse dieses Nierensteines war sehr beträchtlich, denn er wog 423 Gramm, und seine Dichtigkeit betrug bei 17,05,

1,5911; seine Gestalt war unregelmässig und augenscheinlich nach dem Nierenbecken geformt.

Er zerfiel allmählig zu Pulver und gab beim Zerreiben einen Uringeruch.

Dieser Stein, bemerkt Hr. Koningk, muss sich langsam gebildet haben, da einige Wärzchen auf ihrer Oberfläche Krystallkanten zeigen, deren Winkel man genau würde bestimmen können, und die mir Rhomboidalprismen zu sein schienen. Ich glaube nicht, dass man in jeder einzelnen Warze einen besonderen Kern annehmen könne, sondern es scheint mir vielmehr nur ein einziger da gewesen zu sein, der, indem er sich beständig vergrösserte, allmählig die Höhlungen der Nieren erweitert und sie endlich ganz ausgefüllt hat. Diese Annahme wird auch durch das äussere Ansehen der Bruchstücke einer dieser Warzen unterstützt, die in ihrem ganzen Umfange einen krystallinischen Bruch zeigte. Es fragt sich nun, welche Ursache veranlasste die Entstehung dieses grossen Steines? bis jetzt kennen wir jedoch noch keinen Umstand der hierüber Licht geben könnte. Die Antwort auf diese Frage ist um so schwieriger zu finden, da man gewöhnlich nur wenig solche Nahrungsmittel geniesst, die Magnesia in hinreichender Menge enthalten, um in den Nahrungsstoffen den Grund zu der Bildung dieser Steine suchen zu können.

---

2) *Gegenwart des Jods in verschiedenen Mineralien und in Pflanzen, die weit vom Meere wachsen.*

(Annales de Chim. et de Phys. T. 62. Mai 1836.)

Das Jod wurde zuerst in den Varekaschen entdeckt; dann fand man es auch in den Schwämmen und in dem Wasser einiger Salzquellen.

Dieser merkwürdige Körper schien also nur mit den Seeproducten gemeinschaftlich vorzukommen, als ihn Vauquelin zum grossen Erstaunen der Chemiker, in beträchtlicher Menge in einer Probe eines Silbererzes, welche ihm aus Mexico zugeschickt worden war, auffand. Niemand kannte übrigens den Fundort des fraglichen Minerals. Nach Angabe dieser Umstände, theilte Hr. Arago der Akademie mit, dass er öfters Gelegenheit gehabt habe, mit einigen jungen Ingenieurofficieren zu

sprechen, die die mexikanische Regierung zur Fortsetzung ihrer Studien nach Paris geschickt habe, und dabei auf den Einfall gekommen sei, sie über die Entdeckung Vauquelin's zu befragen, ohne in der That zu hoffen, dass Militairpersonen die erwähnte Lücke in der Wissenschaft auszufüllen im Stande sein würden.

Wie angenehm musste sich also Hr. Arago getäuscht sehen, als er vom Capitain Yniestra eine Antwort empfing, deren fast wörtliche Uebersetzung wie folgt lautet:

„Zur Zeit als Vauquelin das Jod in einem von Mexico stammenden Silbererze entdeckte, that del Rio, Professor der Mineralogie an unserer Bergschule, die Gegenwart derselben Substanz in dem Hornsilber von Albarradon dar.

Dieser letztere Name ist der eines Districtes, welcher an den von Mazapil angrenzt, und in dem Departement von Zacatécar liegt. Temeroso ist der Name des Gebirges von Albarradon, wo die Silbermine sich befindet.

Unser berühmter Bustamante fand auch Jod in dem weissen Bleierz der Mine von Catorce, die in dem Departement von Guanajuato liegt. Im Jahre 1834 machte ich selbst zugleich mit Hrn. Herrera die quantitative Analyse dieses letzteren Minerals. Ich werde Ihnen die Resultate derselben später mittheilen. Ich weiss nicht ob es Ihnen bekannt ist, dass man in Mexico das Jod in der Sabila und los Roméritos entdeckt hat. Die Sabila ist eine Pflanze vom Geschlecht der Magney (Agave), welche in Ebenen und auf Bergen wächst. Los Roméritos sind eine Art von Barilla (Barille), welche auf den schwimmenden Gärten der Seeen mit süssem Wasser in der Nähe der Hauptstadt wächst. Sie wird von sehr vielen als Fastenspeise gegessen.

Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Dr. Justus Liebig und D. I. C. Poggendorff. Ersten Bandes erste und zweite Lieferung. Braunschweig, Vieweg und Sohn 1837.

Lehrbuch der medicinischen Chemie zum Gebrauche bei Versuchen, für praktische Aerzte und Apotheker entworfen von Carl Fromherz, Dr. und Prof. d. Chem. zu Freiburg im Breisg. 1 Bd. 2 Bandes erste und zweite Lieferung. Bogen 18—39. Pathologische und gerichtliche Chemie. Freiburg bei Groos 1836.

Kurze Darstellung des Galvanismus. Nach Turner mit Benutzung der Originalabhandlung Faraday's bearbeitet von Dr. Johann Müller. Mit einem Vorwort von Dr. J. Liebig. Mit 38 Abbild. Darmstadt bei Pabst 1836.

Handbuch der Reagentien und Zerlegungslehre oder chemisch-analytische Studien u. s. w. von Hofrath Dr. Du Menil. 1—3 Heft. Lemgo, Meyer'sche Hofbuchhandlung 1836.

Die gerichtlich-chemischen Untersuchungen. Eine praktische Anleitung für Aerzte; entworfen von Dr. C. Gusserow, prakt. Arzte zu Berlin. (Aus d. Archiv f. medicinische Erfahrung besonders abgedruckt. Berlin bei Reimer 1836.

Einleitung in die Chemie. Von C. H. Gmelin. Zweiter Band. Tübingen bei Laupp 1837. (Schluss des Werkes.)

Repertorium der Physik, enthaltend eine vollständige Zusammenstellung der neueren Fortschritte dieser Wissenschaft, unter Mitwirkung der Herren Lejeune-Dirichlet, Jacobi, Neumann, Riess, Strehlke herausgegeben von Heinr. Wilh. Dove und Ludwig Moser. 1. Band. Allg. Physik, mathemat. Physik, Galvanismus, Elektromagnetismus, Magnetoelektricität, Thermomagnetismus. Mit 2 Kupfertafeln. Berlin, Veit und Comp. 1837.

Das Laboratorium. Eine Sammlung von Abbildungen und Beschreibungen der besten und neuesten Apparate zum Behuf der prakt. und physikal. Chemie. Neun und dreissigstes Heft. (Apparate zur Fabrication d. Schwefelsäure, chlorometrische Apparate, magneto-elektrische Apparate, Extractionsapparate.) Weimar, Landesindustrie-Comptoir. 1836.

Die Runkelrübe. Eine zeitgemässe Sammlung alles dessen, was irgend Bezug auf die Runkelrüben hat; Kenntniss und

Cultur der Pflanze, Behandlung und Verarbeitung der Rübe auf Syrup, Zucker, Rum u. s. w. Angabe der neuen Erfindungen, Verbesserungen, Versuche und Prüfungen, Berechnungen, Geschichte, Schriften und Abbildungen. In zwanglosen Heften herausgegeben von Friedr. Pohl, ordentl. Prof. d. Oek. und Technol. a. d. Univ. Leipzig. 1. Bändchen. Leipzig, Expedit. d. Arch. d. t. Landwirthsch. 1836.

Die Cultur der Runkelrüben und Kartoffeln für die Bearbeitung derselben auf Zucker und Syrup, nebst den bei einem ausgedehnteren und fortgesetzten Anbaue am zweckmässigsten zu beobachtenden Fruchtfolgen u. s. w. Nebst einem leicht ausführbaren Vorschlage, wie die Landwirthe den Saft aus den Rüben selbst gewinnen und bei Erhaltung des Futters und Ersparung bedeutender Fuhrkosten denselben an die Fabriken abliefern können. Von F. Kirchhoff, Oekonomie-Commissar. Magdeburg, Neubach 1836.

Beitrag zur Geschichte der Verbreitung und Vervollkommnung der Rübenzuckerfabrication in Deutschland; oder: Was geschah dafür in den Jahren 1832—1836? Von Dr E. Zier. Zerbst, Kummer 1836.

Die Rübenzuckerfabrication in Frankreich und ihre neuesten Verbesserungen. Von Payen, Prof. d. Chemie. Deutsch mit Anmerkungen und Ergänzungen von Ludwig Gall, K. Pr. Reg.-Secr. Mit vielen Abbildungen. Trier bei Gall 1836.

Gehaltsbestimmungen.

I.

Neue Methode das Bier auf seine wesentlichen Bestandtheile zu untersuchen,

vom

Professor Dr. Joh. Nep. Fuchs in München *).

Einleitung.

Schon im vorigen Jahre (1835) habe ich in diesem Journ. (Bd. V. S. 316) das Wesentliche dieser Methode kurz angezeigt; wobei ich mir vorbehielt, die nähere Beschreibung derselben und die bei ihrer Anwendung zu beobachtenden Cautelen in der Folge bekannt zu machen. Dieses will ich nun hier thun; zuvor glaube ich aber einige Bemerkungen über das Bier und die Bierproben überhaupt machen zu müssen, um den Leser in den Stand zu setzen, das gehörig zu beurtheilen, was ich hinsichtlich dieses wichtigen Gegenstandes vorzubringen die Absicht habe. Ich übergehe Manches, was in diesem Betreff zu sagen wäre, weil darüber vor Kurzem Herr Prof. Kaiser in seiner lehrreichen Abhandlung *„zur Geschichte der Bierproben“* sehr ausführlich geschrieben hat **).

Bei dem Biere kommt in Betrachtung die *Aechtheit*, der *Gehalt an wesentlichen Bestandtheilen* und die *Güte*.

Für ein *ächtes Bier* gilt bei uns nur dasjenige, was aus gutem Gerstenmalz und Hopfen nach dem seit langer Zeit üblichen Verfahren bereitet worden ist, weder bei der Bereitung

*) Aus Dingler's polytechn. Journal B. LXII, S. 302.

**) Siehe Kunst- und Gewerbeblatt, Jahrgang 1835, H. 11, S. 663 bis 681.

noch später irgend einen andern Zusatz bekommen hat, und als wesentliche nähere Bestandtheile blos *Weingeist*, welcher im wasserfreien Zustande Alkohol genannt wird, ein eigenthümliches *Extract*, *Kohlensäure* und *Wasser* enthält *). Das Extract, welches durch Abdampfen des Bieres bis zur Trockniss erhalten wird, und was den nährenden Theil desselben ausmacht, besteht aus Malzgummi und Malzzucker nebst Hopfenbitter, die schwer von einander zu scheiden sind. Es finden sich darin auch einige salinische Theile, die aus dem Wasser, zum Theil wohl auch aus dem Malze und Hopfen kommen, und von keinem Belange sind.

Alles Bier, wenn es auch durch Kochen der Kohlensäure völlig beraubt worden ist, reagirt etwas sauer. Dieses beweist aber nichts gegen die Aechtheit des Bieres; denn während der geistigen Gährung bildet sich immer etwas Essigsäure, welche diese Reaction verursacht, an der aber auch Phosphorsäure, vielleicht auch Aepfelsäure Antheil haben kann.

Essigsäure ist nur in grösserem Maasse im Biere vorhanden, wenn es angefangen hat in die saure Gährung überzugehen, oder wie man zu sagen pflegt, umzuschlagen. Ein solches Bier ist nicht mehr als ein ächtes zu betrachten, weil es eine wesentliche Veränderung erlitten, und viel von seinem Weingeiste verloren hat, auf dessen Unkosten sich Essig bildete. Diesem Uebel sucht man gewöhnlich dadurch abzuhelfen, dass man dem Biere Pottasche oder Kreide nebst anderen Dingen zusetzt, welche zwar die Säure abstumpfen, aber dasselbe nicht mehr in den vorigen Zustand zurückführen können, sondern indem es dadurch mit fremdartigen und der Gesundheit nicht zuträglichen Substanzen vermischt wird, vollends zu einem unächten stempeln. Die Geheimmittel und Recepte, welche zu diesem Zwecke oft ausgeboten werden, und gewöhnlich Pottasche als Hauptingredienz enthalten, sollten daher von der Polizei streng verboten werden. Es giebt überhaupt gar kein Mittel, umgeschlagenes Bier wieder herzustellen. Wenn man ein so behandeltes Bier mit etwas Phosphorsäure der Destillation unterwirft und ungefähr die Hälfte davon abzieht, so

*) Die baierische Braunbierfabrication hat am besten Herr Prof. Zierl beschrieben. Siehe Kunst- und Gewerbeblatt Jahrgang 1833, S. 789 bis 823.

findet man im Destillate wenig Weingeist und ziemlich viel Essigsäure. Wenn man es eindampft, so bleiben die fremdartigen Substanzen im Extract; und wird dieses eingeäschert, so findet man in der Asche kohlensaures Kali oder Kalk oder beide zugleich, nebst Spuren von anderen Salzen.

Dabei ist aber zu bemerken, dass, wenn man nur ganz kleine Quantitäten von diesen Körpern antrifft, nicht sogleich zu schliessen sei, dass man sie absichtlich in das Bier gebracht habe; denn nicht selten finden sie sich in geringer Menge im ächten Biere selbst ein. Wird ein mit Pottasche oder Kreide neutralisirtes Bier auf die Weise, wie ich angeben werde, untersucht, so wird sich darin zwar ziemlich viel Extract, aber nur wenig Weingeist zu erkennen geben.

Dass dergleichen unächte Biere nicht ganz selten vorkommen, geht schon daraus hervor, weil die Geheimnisskrämer welche Mittel zur Herstellung sauer gewordener Biere ausbieten, nicht selten gute Geschäfte machen; es ist aber eine Frage, ob auch andere *Bierverfälschungen* bei uns so häufig vorkommen, wie Viele glauben. Ich möchte es bezweifeln. Es wird aber in Schriften und im Publicum davon so gesprochen, als wenn sie tagtäglich vorkämen, und eine grosse Anzahl von Dingen aufgeführt, die zu diesem Zwecke gebraucht werden sollen, worunter auch solche genannt werden, die theils zu theuer sind, als dass sie einen pecuniären Vortheil gewähren könnten, theils dem Biere einen so widrigen Geschmack mittheilen würden, dass es schwerlich Consumenten fände. Ich halte es nicht für schicklich, alle hier aufzuzählen, und bemerke nur im Allgemeinen, dass verschiedene bittere und narkotische oder betäubende Pflanzensubstanzen als Verfälschungsmittel des Bieres aufgeführt werden; jene, um den Hopfen zu ersetzen, diese, um schwachen Bieren eine scheinbare Stärke zu geben oder es berauschend zu machen.

Wenn der Hopfen blos dazu diente, dem Biere einen bitterlichen Geschmack mitzutheilen, so könnte er vielleicht durch einige andere bittere Körper ersetzt werden; da aber dieses nicht der einzige Dienst ist, den er leistet, sondern zugleich, wie kein anderer bekannter Bitterstoff, aus der Bierwürze gewisse Theile niederschlägt, welche das Bier unlauter machen und zum baldigen Verderben disponiren würden, so wird er

immerhin ein nothwendiges Ingredienz des Bieres bleiben, und er könnte höchstens zum Theil durch etwas anderes ersetzt werden, und zwar, wie ich glaube, nur bei Bieren, welche bald nach der Gährung consumirt werden — nicht bei Lagerbieren. Ob übrigens der Brauer mit einem partiellen Ersatz des Hopfens so viel gewinnen kann, als er wagt, muss ich dahin gestellt sein lassen.

Die *allersträflichste Verfälschung* des Bieres wäre die mit *narkotischen Substanzen*, und derselben werden die Brauer oft beschuldigt. Ich glaube aber, dass sie bei uns höchst selten, vielleicht gar nie vorkommt. Die Absicht dabei könnte nur sein an Malz zu ersparen, und ein geringhaltiges Bier hinsichtlich der Wirkung einem reichhaltigen ähnlich zu machen. Allein wenn man auch den Brauern alle Gewissenhaftigkeit absprechen wollte, so wäre doch kaum zu glauben, dass sie auf Rechnung eines betäubenden Mittels ihre Biere, besonders die Lagerbiere, gar zu geringhaltig machten, weil sie dieselben der Gefahr des Verderbens Preis geben, und somit oft ihr ganzes Vermögen auf das Spiel setzen würden.

Bierverfälschungen dieser Art auf chemischem Wege mit Sicherheit auszumitteln, sind wir noch nicht im Stande; und ob eine feine und geübte Zunge sie zuverlässig entdecken kann, weiss ich nicht. Man hat vorgeschlagen, mit dem Extract der in dieser Hinsicht verdächtigen Biere an Thieren Versuche zu machen; es ist mir aber nicht bekannt, ob man jemals auf diesem Wege eine solche Verfälschung ausgemittelt hat. So viel aber weiss ich, dass manches ächte, starke und gute Bier für verdächtig gehalten wurde, weil es manchen Zechern, die sich dasselbe zu sehr schmecken liessen, Kopfweh, Durst, Wallungen, Schlaflosigkeit u. s. w. verursachte, was lediglich Folge der natürlichen Stärke des Bieres war. Daher ist und bleibt es immer die Hauptsache, den Gehalt des Bieres an wesentlichen Bestandtheilen ausfindig zu machen; ist dieser nicht proportional der Wirkung, so ist gegründeter Verdacht vorhanden, dass die Stärke erkünstelt sei. Ein solches Bier wird auch mässig getrunken, leicht berauschen, und die eben angeführten Wirkungen machen.

Unter *Gehalt* des ächten Bieres versteht man gewöhnlich blos den *Weingeist* und das *Extract*, indem man schon vor-

aussetzt, dass ihm die *Kohlensäure* nicht mangle. Ich werde diese drei Bestandtheile in der Folge immer den *Gesammtgehalt* nennen. Die Biere sind bekanntlich in dieser Hinsicht sehr verschieden; bei uns unterscheidet man, abgesehen von den *Doppelbieren*, die nur ausnahmsweise bereitet werden, *Sommerbiere* (Lagerbiere) als gehaltreichere und *Winterbiere* (Schankbiere) als minder gehaltreiche. Diese werden nur im Winter, nicht sehr lange, nachdem sie bereitet worden sind, verleit gegeben, jene werden in guten Kellern aufbewahrt und den Sommer über getrunken, da in dieser Jahreszeit bei uns gewöhnlich nicht gebraut wird. Der Preis eines jeden ist gesetzlich bestimmt und wird jedes Jahr nach dem Preise der Gerste und des Hopfens regulirt, so dass das Maass bald etwas mehr, bald auch etwas weniger kostet. Dabei wird nach Pfennigen gerechnet, und ein Bier, was den gehörigen Gehalt hat, heisst *pfenniggültig*, oder *tarifmässig*. Der Gehalt ist aber bis jetzt, zum Zweck der Taxation, noch nie direct bestimmt worden, und so ist Pfenniggültigkeit bisher gewisser Maassen ein Wort ohne Bedeutung geblieben. Durch eine königl. Verordnung von 1811 (s. k. baier. Regierungsblatt 1811, S. 622) ist zwar den Brauern für ein bestimmtes Quantum Bier ein bestimmtes Quantum Malz und Hopfen vorgeschrieben, nämlich für 35 Eimer Winterbier und 30 Eimer Sommerbier 5 baierische Scheffel trocknes Malz; allein wer kann wissen, ob ein Bier nach dieser Vorschrift gemacht worden ist, wenn man den Gehalt nicht weiss, welchen es danach haben soll? Darauf hat der Gesetzgeber ganz vergessen, und die Entscheidung über die Tarifmässigkeit der Biere ganz den *Bierbeschauern* anheim gegeben. Wenn man aber diesen auch zutrauen darf, dass sie mehr oder weniger gehaltreiche Biere unterscheiden können, und nicht den mindesten Zweifel in ihre Rechtlichkeit setzt, so wird man doch nicht annehmen können, dass sie im Stande seien, jederzeit und unter allen Umständen zu bestimmen, ob ein Brauer 7 oder 8 Eimer Bier aus 1 Scheffel Malz gemacht habe, und noch weniger, wie viel Procent Weingeist und Extract es enthalte, worauf auf das gebrauchte Malzquantum zurückgeschlossen werden könnte, wenn vorerst die dazu erforderlichen Versuche gemacht worden wären. Kurz durch die Bierbeschauer kann keine sichere Controlle über die tarifmässige Bereitung

der Biere hergestellt werden; sie können höchstens über die relative Gehaltigkeit derselben entscheiden, und auch da sind Täuschungen sehr leicht möglich, besonders wenn man zwischen Güte und Gehalt nicht gehörig unterscheidet, das Verhältniss von Extract und Weingeist nicht genug berücksichtigt und seit längerer Zeit an gewisse Biere gewöhnt ist. Ein münchner Bierbeschauer z. B. würde vielleicht ein augsburger Bier nicht für tarifmässig erkennen, was ein Augsburger dafür erklärt, weil er schon an die Biere seines Bezirkes gewöhnt ist.

Wie viele Brauer mögen, seitdem die angeführte Verordnung besteht, unschuldig gestraft, und wie viele, die vielleicht sehr strafbar gewesen wären, ungestraft geblieben sein? Ob übrigens die Brauer wohl bestehen können, wenn sie sich streng an diese Verordnung halten, vermag ich nicht zu entscheiden. Wollte man sie aufrecht erhalten, und zugleich bei der Taxation der Biere den Gehalt berücksichtigen, so müsste vorher durch einige sorgfältige und streng beaufsichtigte Versuche im Grossen ausgemittelt werden, welcher Gehalt den, nach der Verordnung bereiteten Bieren entspricht; dann könnte man sich in der Folge immer an diesen halten. So lange aber dieses nicht geschehen ist, kann auch der Gehalt der Biere nicht zum Anhalten bei Bestimmung der Tarifmässigkeit dienen, wiewohl es in anderer Hinsicht immer interessant ist, denselben zu kennen, besonders weil man danach die Biere wenigstens hinsichtlich ihres relativen Werthes schätzen kann. Es haben auch, so viel mir bekannt ist, alle gerichtliche chemische Untersuchungen zu nichts Entscheidendem geführt, weil Niemand bestimmt sagen konnte, wie gross der Gehalt eines tarifmässigen Bieres sein müsse.

Den Gehalt des Bieres auf chemischem Wege richtig zu bestimmen, ist nicht so leicht, als Mancher vielleicht glauben möchte; weshalb sich auch die Chemiker auf diese Untersuchung, welche viel Zeit in Anspruch nimmt, nicht gern einlassen. Sie besteht bekanntlich in der Hauptsache darin, dass, um den Alkohol zu finden, ein bestimmtes Quantum Bier der Destillation unterworfen und ungefähr die Hälfte davon abdestillirt wird. Hierauf wird zuerst das absolute und dann das specifische Gewicht des Destillats bestimmt, wonach man mit

Hülfe bekannter Tabellen den Alkohol desselben in Procenten findet. Daraus wird der ganze Gehalt des Destillats, welcher auch der des Bieres ist, und sofort der Procentgehalt des Bieres berechnet. Dasselbe kann man auch, jedoch nicht leicht so sicher, mittelst eines Aräometers bezwecken. Bei diesem Verfahren können sich leicht Fehler einschleichen, wovon ich nur anführen will, dass etwas Weingeist entweichen, oder wenn die Destillation nicht bis zur Hälfte fortgesetzt wird, etwas davon in der Retorte zurückbleiben kann. Bei zu weit getriebener Destillation kann auch etwas Essigsäure übergehen, welche das specifische Gewicht der Flüssigkeit vergrössert.

Das Extract findet man, wenn man ein bestimmtes Quantum Bier, statt dessen man auch den Rückstand der Destillation gebrauchen kann, bis zur völligen Trockniss abdampft. Diese sehr einfach scheinende Operation ist mit manchen Schwierigkeiten verbunden, und es sind dabei gewiss oft bedeutende Fehler begangen worden. Es kann leicht zu wenig, aber auch zu viel geschehen; jedenfalls muss es so weit eingedampft werden, dass es nach dem Abkühlen hart und spröde ist, so dass man es zu Pulver zerreiben kann. Dieses fordert viel Zeit und Vorsicht, damit es nicht anbrenne und nebst dem Wasser nicht auch andere Theile verflüchtigt werden. Dampft man das Extract nur so weit ein, dass es nach dem Abkühlen noch Eindrücke vom Finger annimmt, so enthält es noch eine nicht unbedeutende Menge Wasser. Ich habe selbst sprödes nicht ganz wasserfrei gefunden.

Daraus ist zu ersehen, dass die Ausmittelung des Gehalts der Biere auf diesem Wege viel Geschicklichkeit im Experimentiren voraussetzt, und dass, wenn man seiner Sache recht gewiss sein will, man das nämliche Bier wenigstens zwei Mal untersuchen muss. Dazu ist aber ein Zeitaufwand von mehreren Tagen erforderlich.

Da das Bier ein nährendes und erregendes Getränk zugleich sein soll, so ist es nicht ganz gleichgültig, in welchem Verhältnisse Extract und Alkohol zu einander stehen. Dass es nicht immer das nämliche sein könne, möchte sich wohl von selbst verstehen; der Alkohol soll aber doch das Extract nie überwiegen, und daher das Bier stets merklich specifisch schwerer sein als das Wasser. Dagegen ist behauptet worden, dass

sprechen, die die mexikanische Regierung zur Fortsetzung ihrer Studien nach Paris geschickt habe, und dabei auf den Einfall gekommen sei, sie über die Entdeckung Vauquelin's zu befragen, ohne in der That zu hoffen, dass Militairpersonen die erwähnte Lücke in der Wissenschaft auszufüllen im Stande sein würden.

Wie angenehm musste sich also Hr. Arago getäuscht sehen, als er vom Capitain Yniestra eine Antwort empfing, deren fast wörtliche Uebersetzung wie folgt lautet:

„Zur Zeit als Vauquelin das Jod in einem von Mexico stammenden Silbererze entdeckte, that del Rio, Professor der Mineralogie an unserer Bergschule, die Gegenwart derselben Substanz in dem Hornsilber von Albarradon dar.

Dieser letztere Name ist der eines Districtes, welcher an den von Mazapil angrenzt, und in dem Departement von Zacatécar liegt. Temeroso ist der Name des Gebirges von Albarradon, wo die Silbermine sich befindet.

Unser berühmter Bustamante fand auch Jod in dem weissen Bleierz der Mine von Catorce, die in dem Departement von Guanajuato liegt. Im Jahre 1834 machte ich selbst zugleich mit Hrn. Herrera die quantitative Analyse dieses letzteren Minerals. Ich werde Ihnen die Resultate derselben später mittheilen. Ich weiss nicht ob es Ihnen bekannt ist, dass man in Mexico das Jod in der Sabila und los Roméritos entdeckt hat. Die Sabila ist eine Pflanze vom Geschlecht der Magney (Agave), welche in Ebenen und auf Bergen wächst. Los Roméritos sind eine Art von Barilla (Barille), welche auf den schwimmenden Gärten der Seeen mit süssem Wasser in der Nähe der Hauptstadt wächst. Sie wird von sehr vielen als Fastenspeise gegessen.

Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Dr. Justus Liebig und D. I. C. Poggendorff. Ersten Bandes erste und zweite Lieferung. Braunschweig, Vieweg und Sohn 1837.

Lehrbuch der medicinischen Chemie zum Gebrauche bei Versuchen, für praktische Aerzte und Apotheker entworfen von Carl Fromherz, Dr. und Prof. d. Chem. zu Freiburg im Breisg. 1 Bd. 2 Bandes erste und zweite Lieferung. Bogen 18—39. Pathologische und gerichtliche Chemie. Freiburg bei Groos 1836.

Kurze Darstellung des Galvanismus. Nach Turner mit Benutzung der Originalabhandlung Faraday's bearbeitet von Dr. Johann Müller. Mit einem Vorwort von Dr. J. Liebig. Mit 38 Abbild. Darmstadt bei Pabst 1836.

Handbuch der Reagentien und Zerlegungslehre oder chemisch-analytische Studien u. s. w. von Hofrath Dr. Du Menil. 1—3 Heft. Lemgo, Meyer'sche Hofbuchhandlung 1836.

Die gerichtlich-chemischen Untersuchungen. Eine praktische Anleitung für Aerzte; entworfen von Dr. C. Gusserow, prakt. Arzte zu Berlin. (Aus d. Archiv f. medicinische Erfahrung besonders abgedruckt. Berlin bei Reimer 1836.

Einleitung in die Chemie. Von C. H. Gmelin. Zweiter Band. Tübingen bei Laupp 1837. (Schluss des Werkes.)

Repertorium der Physik, enthaltend eine vollständige Zusammenstellung der neueren Fortschritte dieser Wissenschaft, unter Mitwirkung der Herren Lejeune-Dirichlet, Jacobi, Neumann, Riess, Strehlke herausgegeben von Heinr. Wilh. Dove und Ludwig Moser. 1. Band. Allg. Physik, mathemat. Physik, Galvanismus, Elektromagnetismus, Magnetoelektricität, Thermomagnetismus. Mit 2 Kupfertafeln. Berlin, Veit und Comp. 1837.

Das Laboratorium. Eine Sammlung von Abbildungen und Beschreibungen der besten und neuesten Apparate zum Behuf der prakt. und physikal. Chemie. Neun und dreissigstes Heft. (Apparate zur Fabrication d. Schwefelsäure, chlorometrische Apparate, magneto-elektrische Apparate, Extractionsapparate.) Weimar, Landesindustrie-Comptoir. 1836.

Die Runkelrübe. Eine zeitgemässe Sammlung alles dessen, was irgend Bezug auf die Runkelrüben hat; Kenntniss und

tes gemacht wurde. Auch das Umgekehrte hat man in Erfahrung gebracht.

Nach dieser, vielleicht zu langen Einleitung, die mir aber nöthig geschienen hat, gehe ich zu der Bierprobe selbst über, welche ich in Vorschlag bringen will.

Hallymetrische Bierprobe.

Ich nenne diese Bierprobe die *hallymetrische*, weil sie mittelst Kochsalz gemacht, und ein eigenes Instrument dazu gebraucht wird, was schicklich *Hallymeter* (Salzauflösungsmesser) genannt werden kann. Folgendes wird die Hauptsache hiervon sogleich begreiflich machen.

In 100 Theilen Wasser lösen sich gerade 36 Theile chemisch reines Kochsalz auf; wenn man daher eine kleine, aber unbestimmte Wassermenge vor sich hat, so kann man sie bestimmen, wenn man darin bis zur völligen Sättigung Kochsalz auflöst und das Gewicht von diesem weiss. Gesetzt, es lösen sich 315 Gran auf, so beträgt das Wasser 875 Gran gemäss dieser Proportion:

$$36 : 100 = 315 : x = 875.$$

Da demnach 1 Theil Salz 2,7778 Theile Wasser zur Auflösung braucht, so findet man auch das Wasser, wenn man mit dieser Zahl das aufgelöste Salz multiplicirt.

$$315 \times 2,7778 = 875.$$

Wenn nun im Wasser ein Körper vorhanden ist, welcher, wie das Bierextract, alles Wasser dem Kochsalze überlässt, oder ein solcher, welcher, wie der Alkohol, dem Kochsalze gegenüber ein bestimmtes Quantum bindet, so ist klar, dass man die Menge eines jeden finden kann, wenn man mittelst Kochsalzes durch Auflösung bis zur Sättigung die Wassermenge ausfindig macht, und diese von der ganzen, anfänglich schon gewogenen Flüssigkeit abzieht. Das Nähere hierüber folgt weiter unten.

Eine Hauptaufgabe war, die Auflöslichkeit des Kochsalzes so genau als möglich zu bestimmen, und die Grenzen, innerhalb welcher sie constant bleibt, aufzufinden; denn wäre sie um $^5/_{10}$ grösser oder geringer, so würde dieses schon einen bedeutenden Unterschied in der zu bestimmenden Wassermenge machen, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man im obigen Beispiele mit 36,5 oder 35,5 statt mit 36 rechnet. Durch

ehrere, mit Sorgfalt angestellte Versuche ergab sich, dass ie Auflöslichkeit desselben zwischen der gewöhnlichen Temeratur und 30 — 32° R. der Zahl 36 so nahe kommt, dass ian, ohne einen nur einiger Maassen bedeutenden Fehler zu beehen, dabei stehen bleiben darf.

Eine andere, weit schwieriger zu lösende Aufgabe war, ie Menge des aufgelösten Kochsalzes jedes Mal zu finden.)ieses kann begreiflicher Weise nicht wohl durch allmähliges intragen desselben in die zu untersuchende Flüssigkeit gechehen, noch weniger durch Anwendung eines Ueberschusses nd Abziehen dieses vom Ganzen, weil man den unaufgelösten 'heil nicht von der anhängenden Auflösung befreien kann. Beies wäre auch zu umständlich und langwierig. Es blieb daer nichts übrig, als einen Ueberschuss von Salz anzuwenden, nd das Gewicht des unaufgelösten Antheils durch Messen zu estimmen. Dazu musste ein Messinstrument hergestellt weren, welches eben den Namen *Hallymeter* erhalten hat. Daselbe ist in Fig. 1 auf Tab. II in der *natürlichen* Grösse abebildet, und besteht aus 2 Glasröhren, einer engeren und eier um Vieles weiteren, die gegen jene, mit der sie zusamnengeschmolzen ist, trichterförmig sich verläuft. Beide zuammen haben eine solche Capacität, dass sie die Flüssigkeit, nit welcher der Versuch gemacht wird, nebst dem unaufgeösten Salze fassen können, und noch etwas leerer Raum übrig leibt. Die kleinere Röhre, die eigentliche Messröhre, ist so gradirt, dass jede grössere Abtheilung 5 Gran, und jede der lazwischen liegenden kleineren 1 Gran gehörig präparirtes Kochalz fasst. Damit die Theilstriche einander nicht zu nahe komnen, und man noch im Stande ist, Zehntel dazwischen mit ziemicher Genauigkeit zu schätzen, so darf die Messröhre nicht viel über 3 pariser Linien weit sein. Das Gradiren dieser Röhre muss anfänglich mit Kochsalzpulver selbst in gesättiger Kochsalzauflösung geschehen, und es ist dabei, so wie in ler Folge bei allen Versuchen vorzüglich darauf zu sehen, lass stets Salzpulver vom nämlichen Korne in die Röhre kommt, md dieses durch Klopfen in den kleinsten Raum zusammengeracht wird, den ein bestimmtes Quantum einnehmen kann. Gleichheit des Kornes ist darum erforderlich, weil bekanntlich lie nämliche Gewichtsmenge eines Körpers in gröberem Pulver

einen kleineren Raum einnimmt, als in feinerem. Man muss daher das pulverisirte Salz durch ein feines Drahtsieb gehen lassen, was in der Folge für alles zu den Versuchen anzuwendende und zu siebende Kochsalz beizubehalten ist. Mit dem gesiebten Salze kann man auch noch nicht geradezu die Röhre gradiren, denn es nicht alles von gleichem Korne, sondern gröberes und feineres Pulver durch einander, und man muss bedenken, dass, wenn man es mit Wasser oder Bier zusammenbringt, das feinere sich auflöst und das gröbere zurückbleibt; was auch immer der Fall ist, wenn ein Versuch mit Bier gemacht wird. Damit nun stets Salzpulver von dem nämlichen Korne in die Röhre kommt, so hat man beim Gradiren derselben auf folgende Weise zu verfahren. Man nimmt eine bestimmte Wassermenge, etwa 600 Gran, welche 216 Gran Salz auflösen, setzt dazu, um die erstere grössere Abtheilung zu erhalten, 221 Gran Salz, also 5 Gran mehr als das Wasser aufzulösen fähig ist, veranstaltet dann die Auflösung so, wie ich weiter unten bei den Versuchen mit Bieren noch sagen werde, und bringt hierauf Alles in das Hallymeter. Der Raum, welchen das Salz nach gehörigem Zusammenklopfen im unteren Theile der Messröhre einnimmt, giebt die erste Abtheilung für 5 Gran Salz, die mit einem feinen Striche angemerkt wird. Wenn dieses geschehen ist, leert man die Röhre, reinigt sie mit Wasser und trocknet sie mit ungeleimtem Papiere aus. Um die übrigen Abtheilungen für 10, 15, 20 u. s. w. Gran Salz zu erhalten, verfährt man eben so, und nimmt 10, 15, 20 u. s. w. Gran Salz mehr, als das Quantum Wasser, was man anwendet, auflösen kann. Mehr als 7 — 8 Abtheilungen zu machen ist nicht nöthig, wenn es auch die Grösse der Messröhre gestatten würde. Die 5 Zwischenabtheilungen, wovon jede 1 Gran Salz entspricht, können mittelst einer Theilmaschine gemacht werden, wobei vorausgesetzt wird, dass die Röhre an allen Stellen ziemlich gleich weit ist.

Da es viel zu umständlich und zeitraubend wäre, wenn man alle Hallymeter auf diese Weise gradiren wollte, so muss man sich auf eine andere Art zu helfen suchen; und dieses geschieht am besten dadurch, dass man, wenn man ein Mal ein nach dem angegebenen Verfahren verfertigtes besitzt, dem Kochsalze Quecksilber zum Gradiren substituirt. Man hat dazu nur

auszumitteln, wie viel das Quecksilber wiegt, welches bei einer bestimmten Temperatur in dem normalen Hallymeter denselben Raum einnimmt, wie 20 oder 30 Gran Kochsalz, wonach sich das Uebrige von selbst ergiebt. Wiegt z. B. das Quecksilber, was im Hallymeter bei 15° R. 20 Raumtheile einnimmt, 208 Gran, wie es bei dem meinigen der Fall ist, so entsprechen 52 Gran desselben 5 Gran Kochsalz, und es lassen sich darnach alle anderen Hallymeter leicht gradiren.

Damit aber hier, so wie bei den Versuchen mit Bieren, keine Fehler begangen werden, so sind Sieb, Hallymeter und Gewichte wohl in Acht zu nehmen, und es ist darauf zu sehen, dass sie immer im Einklange stehen. Würde man im Laufe der Untersuchungen ein gröberes oder feineres Sieb gebrauchen, als das war, womit das Salz zum Gradiren des Hallymeters gesiebt wurde, so würde das unaufgelöste Salzquantum unrichtig bestimmt werden, wie aus dem erhellet, was schon oben hinsichtlich des Kornes gesagt wurde. Die Löcher des Siebes, dessen ich mich bisher bediente, sind 0,0673 par. Linien breit und 0,0757 lang, und die Dicke des Messingdrahtes beträgt 0,0458 par. Linien. Das Sieb muss nach jedesmaligem Gebrauche gut gereinigt, am besten mit reinem Wasser ausgewaschen und schnell getrocknet werden. Dasselbe mit einem Pinsel zu reinigen ist nicht rathsam, weil dadurch leicht die Drähte etwas verschoben werden, und stellenweise weitere und engere Oeffnungen entstehen können. Sehr gut wäre es, wenn man ein Sieb von Platindraht hätte. Das gesiebte Salz, was man zu den Bieruntersuchungen immer in grösserer Menge vorräthig haben muss, wird in Gläsern mit eingeriebenen Stöpseln an einem trockenen Orte aufbewahrt.

Was die Gewichte anbelangt, so müssen sie nicht nur unter sich richtig sein, sondern auch mit einem Normalgewichte harmoniren, weil sonst, wenn man bald ein schwereres, bald ein leichteres gebrauchte, als das war, was beim Gradiren des Hallymeters diente, begreiflicher Weise mehr oder weniger bedeutende Unrichtigkeiten entstehen würden. Ich habe mich durchgehends des neuen baierischen Medicinalgewichtes bedient, wovon 16 Gran auf eine französische Gramme geben.

Ich will nun angeben, was noch weiter zu der hallymetrischen Bieruntersuchung theils nothwendig, theils bequem ist.

1) Eine gute Wage, welche bei einer Belastung von 2500 Gr. auf jeder Schale für $^1/_{10}$ Gran noch einen merklichen Ausschlag giebt. Die Schalen müssen Raum genug haben, um die in Anwendung kommenden Glaskolben bequem darauf stellen zu können.

2) Gewichte, und darunter eines von 1000, eines von 500, eines von 330 und eines von 180 Gran, darunter noch einige andere, und von 1 Gran abwärts bis zu $^1/_{10}$ Gran.

3) Mehrere Kolben von dünnem Glase, welche 5 — 6 Unzen Wasser fassen und die aus Fig. 2 auf Tab. II ersichtliche Form und Grösse haben. Es ist gut, wenn sie oben am Rande abgeschliffen sind, damit sie mit einer Glasplatte gut zugedeckt werden können.

4) Eine Weingeistlampe nebst Gestell, theils um das Bier zum zweiten Versuche bequem einkochen zu können, theils um Wasser in einer Schale von Messing, Kupfer oder Eisen zu erwärmen, in welches der Kolben, worin das Bier und Salz enthalten ist, getaucht wird, um die Auflösung des Salzes zu befördern.

5) Zwei gläserne Trichter, einen mit einem langen Halse zum Eingiessen des Bieres in den Kolben, und einen mit einem kurzen Halse zum Eintragen des Salzes.

6) Verschiedene andere Requisiten, als: ein kleines Gestell zum Hallymeter, Draht zum Umrühren des Salzes im Hallymeter, Pincette, Löffelchen von Horn oder Bein, Taren für die Glaskolben, Glasstäbe, Bartfedern, Glanzpapier, insbesondere eines, was in Form eines abgestumpften Kegels zusammengelegt und zum Wägen des Salzes bestimmt ist. Eine kleine Mensur, welche ungefähr 1000 Gran Bier fasst, ist auch sehr bequem, so wie auch ein Tropfglas, besonders ein solches, was zum Einsaugen und Abgeben von Tropfen eingerichtet ist.

Zur Ausmittelung aller einzelnen wesentlichen Bestandtheile des Bieres sind *zwei Versuche* zu machen, wovon ich den einen als den *ersten*, den andern als den *zweiten* bezeichnen will. Bei dem ersten findet man den grössten Theil des Wassers nebst der Kohlensäure, und wie viel nach Abzug dieses Wassers vom Biere der Weingeist, das Extract und die Kohlensäure zusammen ausmachen, d. i. den Gesammtgehalt; beim zweiten erfährt man, wie viel Extract vorhanden ist, wonach

sich durch Subtraction desselben und der Kohlensäure vom Gesammtgehalt der Weingeist ergiebt. Dieser kommt aber nicht wasserfrei oder als Alkohol heraus, sondern mit einer gewissen Quantität Wasser vereinigt, was sich aber auch, wie wir sehen werden, bestimmen lässt. Man kann daher in Hinsicht des Verhaltens des Bieres zum Kochsalze *freies* und *gebundenes Wasser* darin unterscheiden. Zu jedem Versuche sind 1000 Gran Bier hinreichend; mehr zu nehmen ist ganz überflüssig. Da das specifische Gewicht der Biere verschieden ist, und daher 1000 Gran auch bei gleicher Temperatur nicht immer gleiche Räume einnehmen, so können sie nicht gemessen, sondern müssen gewogen werden. Es ist zwar etwas lästig, Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Gewicht zu bringen, allein durch öftere Versuche lernt man bald die dazu dienlichen Vortheile kennen; und die Zeit, welche darauf zu verwenden ist, kommt dadurch wieder herein, dass, wenn man gerade 1000 Gran nimmt, man sich viele Rechnungen erspart, indem man bei Anwendung eines anderen Quantums zuletzt die Ergebnisse doch für 1000 berechnen müsste. Mittelst einer Mensur, welche nahe 1000 Gran fasst, kann man sich dieses Geschäft um Vieles erleichtern. Das Bier wird zuerst in diese Mensur gebracht und dann durch einen langhalsigen Trichter sachte in den taxirten Kolben gegossen, wobei eine unbedeutende Portion Kohlensäure verloren geht. Durch Wegnahme oder Zugabe geschieht dann die Ausgleichung, wenn es nämlich mehr oder weniger wiegt als 1000 Gran. Dazu ist das angezeigte Tropfglas sehr dienlich; in Ermangelung desselben dient zum Wegnehmen ein mehrfach zusammengelegter Streifen von Druckpapier, und zum Zugeben, falls nur einige Tropfen fehlen, ein Glasstab, den man auch zum Wegnehmen weniger Tropfen gebrauchen kann.

Erster Versuch.

Zu diesem Versuche werden für 1000 Gran Bier, es mag Schank- oder Lagerbier sein, 330 Gran Salz genommen. Unsere Biere sind weder so geringhaltig, dass dieses Salzquantum nicht genügte, noch so reichhaltig, dass es zu viel wäre, und die Messröhre den unaufgelöst bleibenden Theil nicht fassen könnte. Doppelbiere würden etwas weniger und Dünnbiere

etwas mehr verlangen, um bei diesen noch einen gut messbaren Rückstand zu erhalten, der nie unter 5 Gran herabsinken sollte. Ein Versehen in dieser Hinsicht hätte nur den Nachtheil, dass man den Versuch noch ein Mal machen müsste. Das Salz, welches ein ziemlich grosses Haufwerk ausmacht, wird am schicklichsten vor dem Biere gewogen, wozu das angezeigte Glanzpapier mit seiner Tara dient, und nachher mittelst eines kurzhalsigen Trichters vorsichtig in das gewogene Bier eingetragen. Wenn die Oeffnung des Trichters nicht zu eng ist, so fällt es grössten Theils von selbst in den Kolben hinab; dem übrigen wird mit einem dünnen Glasstabe und zuletzt mit einer Feder nachgeholfen, so dass gar nichts verloren geht. Hierauf wird der Kolben mit einer kleinen Glasplatte bedeckt und durch kreisförmige Bewegung sachte geschüttelt. Um die Auflösung zu beschleunigen und sicher zur vollkommenen Sättigung zu bringen und zugleich alle Kohlensäure zu entfernen, welche dem Kochsalze gerne ausweicht, muss man die Temperatur etwas erhöhen, jedoch nicht viel über 30° R., weil sonst auch leicht etwas Weingeist davon gehen könnte, der sonst, wenn kein Kochsalz vorhanden ist, bekanntlich nicht so leicht entweicht. Zu diesem Zwecke ist es am besten, in einer Schale mittelst der Weingeistlampe Wasser bis auf 30 oder 31° R. zu erwärmen, und den zugedeckten Kolben mit dem Biere hineinzutauchen, und von Zeit zu Zeit, indem man ihn etwas in die Höhe hebt, kreisförmig, bald rechts, bald links zu bewegen. Will man die Temperatur des Wassers genau bestimmen, so muss man ein Thermometer zu Hülfe nehmen, was aber hier, wie ich glaube, durch ein wenig geübtes Gefühl ersetzt werden kann, da ein kleiner Unterschied in der Temperatur keinen merklichen in den Resultaten zur Folge hat. Findet man die Temperatur des Wassers zu hoch, so kann man sie leicht durch Zusatz von etwas kaltem mässigen. In Zeit von 5 — 6 Minuten, während der die Temperatur auf 27 — 26° herabsinkt, ist bei diesem Verfahren die Auflösung beendigt. Nun taucht man den Kolben zum Abkühlen in kaltes Wasser, trocknet ihn dann gut ab, und bläst aus einiger Entfernung ein paar Mal hinein, um die darin sich noch aufhaltende Kohlensäure fortzujagen. Zu stark und zu oft darf aber dieses nicht geschehen, weil sonst auch leicht etwas von der Flüssigkeit fort-

getrieben werden könnte. Ist dieses vorüber, so bringt man den Kolben auf die eine Wagschale, während sich die Tara für denselben und die Gewichte für Bier und Salz auf der anderen befinden. Um was er nun mit seinem Inhalte leichter ist, als die Gegengewichte nebst der Tara, das ist der *Betrag der Kohlensäure*, welchen man findet, wenn man dem Kolben Gewichte zulegt, bis das Gleichgewicht hergestellt ist. Sie beträgt bei guten Bieren nahe 1,5 Gran.

Um den Inhalt des Kolbens in das Hallymeter zu bringen, fasst man ihn mit der rechten Hand so, dass man zugleich mit dem Daumen die Mündung desselben verschliessen kann, kehrt ihn dann um, so dass das unaufgelöste Salz in den Hals herabfallen, und auf dem Daumen sich sammeln muss. Durch geschicktes Schwenken lässt sich auch das, was an der Wandung hängen geblieben ist, völlig herabspülen. Indem man hierauf über der Mündung des Hallymeters den Daumen allmählig von der Oeffnung des Kolbens zurückzieht, fällt das Salz mit der Flüssigkeit in die Messröhre hinab. Wenn nicht alle Flüssigkeit in das Hallymeter kommt, so hat es nichts zu sagen; von dem Salze darf aber nichts verloren gehen. Traut man sich nicht so viel Geschicklichkeit zu, um auf die angegebene Weise alles in das Hallymeter zu bringen, so kann man einen Trichter zu Hülfe nehmen, der auf dasselbe zu setzen ist. Findet man, dass im Kolben noch etwas Salz hängen geblieben ist, so muss man aus dem Hallymeter etwas Flüssigkeit in denselben zurückgiessen, um es nachzuspülen. Wenn man eine gesättigte Kochsalzauflösung bei der Hand hat, so kann dieses auch damit geschehen.

Jetzt folgt eine sehr wichtige Operation, welche mit aller Sorgfalt zu verrichten ist, nämlich das Salz auf den kleinsten Raum zusammenzubringen, wozu man ungefähr 15 Minuten Zeit braucht. Dieses geschieht auf folgende Weise: Man nimmt das Hallymeter, was man vorher auf ein Stativ gesetzt und mit einer Glasplatte zugedeckt hatte, und stellt es in senkrechter Richtung auf den Tisch, fasst mit dem Daumen und Zeigefinger, womit man einen Ring bildet, die obere weitere Röhre ungefähr in der Mitte so, dass sie hinlänglichen Spielraum hat, um leicht auf- und abwärts bewegt werden zu können; mit dem Zeigefinger und Daumen der rechten Hand fasst man die

gradirte Röhre ganz unten, hebt das Instrument ungefähr ¼ Zoll in die Höhe und lässt es hierauf sogleich wieder auf den Tisch fallen, wodurch es einen Stoss bekommt, welcher ihm keinen Schaden bringt. Dieses wird sehr oft wiederholt. Die Stösse können tactmässig und sehr schnell auf einander folgen, so dass auf eine Minute ungefähr 100 kommen, die immer in senkrechter Richtung geschehen müssen. Nach ungefähr zwei Minuten hält man inne, fährt mit einem Draht in das Salz hinein bis auf den Boden der gradirten Röhre, und rührt es sachte um, ohne es eigentlich aufzurühren, und zieht ihn dann leise wieder heraus. Dieses muss darum geschehen, weil sich oft im Salze kleine Luftblasen aufhalten, die nur durch Umrühren entfernt werden, und weil sich bisweilen, besonders in sehr engen Röhren, die Salzkörner so gegen einander stemmen, dass sie nicht leicht durch blosses Stossen aus ihrer Lage kommen und zum gehörigen Niedersinken gebracht werden können. Hierauf beginnt man wieder mit dem Stossen und setzt es so lange fort, bis man kein Sinken des Salzes mehr wahrnimmt, wonach diese Operation beendigt ist. In der Zwischenzeit muss man den Stand des Salzes öfters beobachten, wobei die Theilstriche der Messröhre zum Anhalten dienen. Man liest nun an der Scale ab, wie viel das unaufgelöste Salz beträgt, indem man die Zwischentheile, wenn es nämlich nicht gerade auf einen Strich einsteht, als Bruch schätzt. Nachträglich muss ich hier bemerken, dass man ganz so zu verfahren hat, wenn man ein Hallymeter mittelst Kochsalzes gradiren will.

Das unaufgelöste Salz vom Ganzen, was zum Versuche genommen wurde, abgezogen, giebt das aufgelöste, woraus das freie Wasser nach obiger Proportion oder durch Multiplication der aufgelösten Salzmenge mit der Zahl 2,7778 gefunden wird. Wenn man z. B. zu 1000 Gran Bier 330 Gran Salz gesetzt hat, und es sind 173 Gran unaufgelöst geblieben, so haben sich 312,7 Gran aufgelöst, welchen 868,61 Gran Wasser entsprechen. Dieses von 1000 Gran Bier abgezogen, bleiben 131,39 Gran für den ganzen Gehalt des Bieres an *Weingeist*, *Extract* und *Kohlensäure.* Hat das Bier beim Auflösen des Salzes 1,5 Gran an Gewicht verloren, so weiss man dadurch, wie viel Kohlensäure es enthält.

Zweiter Versuch.

Der zweite Versuch dient, wie schon gesagt, zur Ausmittelung des Extracts. Es werden dazu am schicklichsten 1000 Gran Bier genommen, und, um sicher allen Weingeist zu verflüchtigen, bis auf die Hälfte eingekocht. Dieses geschieht in einem ähnlichen Kolben, wie der zum ersten Versuche dienende ist; und darin wird auch das Bier eben so gewogen. Wenn diess geschehen ist, wird der Kolben auf ein dünnes, mit 3 Füssen versehenes Eisenblech gesetzt und die brennende Weingeistlampe darunter gestellt. Man muss anfänglich hierbei vorsichtig zu Werke gehen, damit das Bier nicht überläuft, was, wenn es sich dem Siedepuncte nähert, sehr leicht geschieht, indem sich plötzlich viel Kohlensäure entwikkelt. Man muss deshalb immer gegenwärtig sein, um, wenn dieser Punct eintritt, das Gefäss sogleich auf einige Secunden vom Feuer nehmen und in kreisförmiger Bewegung sachte umschütteln zu können. Um der Gefahr des Ueberlaufens weniger ausgesetzt zu sein, kann man zu diesem Versuche einen etwas grössern Kolben als zum ersten nehmen, wenn man aber die nöthige Vorsicht anwendet, so braucht er wenigstens nicht um Vieles grösser zu sein. Ist das stürmische Aufwallen vorüber und das Bier zum ruhigen Sieden gebracht, so darf man sich ohne Sorge auf einige Minuten entfernen, um unterdessen etwas Anderes zu verrichten.

Wird das Bier etwas unter die Hälfte eingekocht, so schadet es nicht, aber viel über die Hälfte darf das rückständige nicht ausmachen, weil es dann leicht noch etwas Weingeist enthalten könnte. Ist es gehörig eingekocht, so löscht man die Lampe aus, und kühlt es bald nachher durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser ab. Hierauf trocknet man den Kolben äusserlich und auch inwendig im Halse, so weit es wohl geschehen kann, gut ab, und bringt ihn auf die Wage, um das Gewicht der rückständigen Flüssigkeit zu bestimmen und ermessen zu können, wie viel ihr zur Bestimmung des Extracts Salz zuzusetzen sei.

Hat man es mit einem ordinären Biere zu thun und dasselbe auf die Hälfte oder nicht viel darunter oder darüber eingekocht, so kann man ihm gerade so viel Salz zusetzen, als wenn es Wasser wäre, also 180 Gran, wenn man 1000 Gran

auf 500 Gran eingekocht hat, weil 500 Gran reines Wasser gerade 180 Gran Salz auflösen, eben so viel extracthaltiges, aber einen zum Messen genügenden Rückstand hinterlässt. Hätte man aber ein sehr leichtes oder sehr schweres Bier vor sich, was man schon einigermaassen voraus beurtheilen kann, und auch aus dem Resultate des ersten Versuches ersieht, so wäre es rathsam, im ersten Falle etwas mehr und im zweiten etwas weniger Salz anzuwenden. Beim Eintragen und Auflösen des Salzes und Messen des Rückständigen wird eben so verfahren wie bei dem ersten Versuche; es wird auch eben so wie dort aus dem aufgelösten Salze das Wasser des eingekochten Bieres berechnet, welches man dann nur von der ganzen Flüssigkeit abzuziehen hat, um das *Extract* zu finden, was der Zweck dieses Versuches war.

Hier muss ich etwas einschalten über das Verhalten der extracthaltigen Flüssigkeit zum Kochsalze. Man möchte vielleicht fragen, ob das hier angegebene Verfahren geeignet sei, das Bierextract richtig zu bestimmen? Nach den Ergebnissen der vielen darüber gemachten Versuche muss ich diese Frage mit Ja beantworten; denn die hallymetrisch ausgemittelten und durch sorgfältiges Eindampfen erhaltenen Extractmengen des nämlichen Bieres stimmten so überein, als nur erwartet werden konnte; und Wasser, worin gut ausgetrocknetes Bierextract war aufgelöst worden, löste noch eben so viel Kochsalz auf, als wenn kein Extract vorhanden gewesen wäre, ja bisweilen sogar noch etwas mehr, was zu dem Schlusse berechtigt, dass selbst in ganz trocken scheinendem Extracte noch etwas Wasser vorhanden sein kann. Aus diesen Erfahrungen wird man folgern dürfen, dass die hallymetrische Bestimmung des Bierextracts, welche sehr schnell zum Ziele führt, gewiss eben so sicher, wo nicht sicherer ist als die durch Eindampfen, welche ungleich mehr Zeit erfordert, und bei der leicht bedeutende Fehler begangen werden können, wie sie denn ohne Zweifel öfters schon begangen wurden.

Gesetzt, es wären 1000 Gran von dem nämlichen Biere, was zum ersten Versuche gedient hatte, auf 500 Gran eingekocht, dazu 180 Gran Salz gesetzt worden und 21,3 Gran unaufgelöst geblieben, so hätten sich 158,7 Gran aufgelöst, und diesem Salzquantum entsprächen 440,83 Gran Wasser, welche

von den 500 Gran des eingekochten Bieres abgezogen 59,17 Gran *Extract* anzeigten.

Addirt man nun zum Extract die Kohlensäure, welche in unserem Beispiele 1,5 Gran beträgt, und zieht die Summe von dem beim ersten Versuche gefundenen Gesammtgehalte, welcher 131,39 Gr. ausmacht, ab, so bleiben 70,72 Gran für den *Weingeist*. Zur leichteren Uebersicht diene folgender Ansatz:

Extract. Kohlens.
59,17 + 1,5 = 60,67 Extract und Kohlensäure.
Gesammtgeh. Extr. u. Kohlens.
131,39 — 60,67 = 70,72 Weingeist.

Das als Beispiel gewählte Bier, welches allgemein als ein gehaltreiches und gutes erkannt wurde, enthält mithin in 1000 Theilen:

Freies Wasser .	868,61	
Weingeist . .	70,72	Gesammtgeh. 131,39.
Extract . . .	59,17	
Kohlensäure . .	1,50	
	1000,00.	

Hiermit ist die ganze Untersuchung beendigt, wozu man, wenn man alles dazu Nöthige bei der Hand hat, und schon etwas eingeübt ist, kaum zwei volle Stunden braucht. Zur Vermeidung der grösseren Rechnungen, welche viel Zeit rauben und wobei man auch leicht fehlen kann, hat Herr Prof. Dr. Steinheil die unten folgende Tabelle entworfen und dadurch dieser Sache einen wesentlichen Dienst erwiesen. Mittelst derselben findet man aus dem Salzrückstande des *ersten Versuches* den *Gesammtgehalt* und aus dem des *zweiten Versuches* das *Extract*; und wird dieses nebst der Kohlensäure vom Gesammtgehalte abgezogen, so ergiebt sich der *Weingeist*. Wir können dieses deutlich an unserem Beispiele sehen. Beim *ersten Versuche* betrug das unaufgelöste Salz 17,3 Gran. Die Zahl 17 sucht man in der Columne A, wofür man in der Columne I die Zahl 131 und für 0,3 in der neben stehenden kleinen Proportionaltafel 1 findet, was zu 131 addirt 132 macht, welches der Gehalt des Bieres an Extract, Weingeist und Kohlensäure oder der Gesammtgehalt ist.

Beim *zweiten Versuche* betrug der Salzrückstand 21,3 Gr. Man sucht wieder in der Columne A die Zahl 21, welcher in der Columne II 58 entspricht, wozu die in der Proportionalta-

fel für 0,3 sich findende Zahl 1 zu addiren ist, wonach für das Extract 59 herauskommt. Dazu 1,5 Kohlensäure addirt, macht 60,5, und diess von 132 abgezogen gilt für den Weingeist 71,5. Will man auch das freie Wasser wissen, so hat man nur den Gesammtgehalt von 1000 abzuziehen.

Nachträglich muss ich noch angeben, wie man zu verfahren hat, wenn man das eingekochte Bier auf 500 Gran bringen will. Man kocht es etwas unter die Hälfte ein, bringt es nach geschehener Abkühlung auf die eine Wagschale, indem man auf die andere das 500 Grangewicht nebst der Tara des Kolbens legt, und stellt durch Zulagen von Gewichten zum Kolben das Gleichgewicht her, wodurch man erfährt, wie viel das eingekochte Bier weniger als 500 Gran wiegt. Jetzt nimmt man diese Gewichte bis auf einige Gran wieder weg und setzt behutsam Wasser zum Biere, bis die Wagschale zu sinken anfängt. Nun wird auch das Uebrige von den zum Kolben gelegten Gewichten weggenommen und durch tropfenweise in den Kolben einzutragendes Wasser das Gleichgewicht wieder hergestellt. Wäre aus Versehen zu viel Wasser hinzugekommen, so könnte es nur durch abermaliges Kochen wieder entfernt werden. Wer sich dieser Arbeit nicht unterziehen will, dem entgeht der Vortheil, welchen die Tabelle hinsichtlich der Bestimmung des Extracts gewährt, und er muss es durch Rechnung ausfindig machen, so wie ich schon gezeigt habe.

elle über den Gehalt an Extract und Alkohol in 1000 Gran Bier.

A. Salzrück-stand-Scala.	I. Ge-sammt-gehalt.	II. An Extract.	III. An Wein-geist.	IV. An Alkohol.
0	83		50	21
1	86		51	22
2	87		52	22
3	92		53	23
4	94		54	23
5	97		55	24
6	100		56	24
7	103		57	25
8	106	22	58	25
9	108	25	59	26
10	111	28	60	26
11	114	31	61	27
12	117	33	62	27
13	119	36	63	28
14	122	39	64	28
15	125	42	65	29
16	128	44	66	29
17	131	47	67	30
18	133	50	68	30
19	136	53	69	31
20	139	56	70	31
21	142	58	71	32
22	144	61	72	32
23	147	64	73	33
24	150	67	74	33
25	153	69	75	34
26	156	72	76	34
27	158	75	77	35
28	161	78	78	35
29	164	81	79	36
30	167	83	80	36
31	169	86	81	37
32	172	89	82	37
33	175		83	38
34	178		84	38
35	181		85	39
36	183		86	39
37	186		87	40
38	189		88	40
39	192		89	41
40	194		90	41
			91	42
			92	42
			93	43
			94	43
			95	44
			96	44
			97	45
			98	45
			99	46
			100	46

oportionallinie.

Scala.	Gehalt.
0,1	0
0,2	1
0,3	1
0,4	1
0,5	2
0,6	2
0,7	2
0,8	2
0,9	3

-30)×2,777=I.

× 2,777 = II.

In den meisten Fällen möchte es genügen, den Weingeist (wasserhaltigen Alkohol) und in vielen sogar, z. B. zur Bestimmung der Tarifmässigkeit des Bieres, blos durch den ersten Versuch den Gesammtgehalt des Bieres und des freien Wassers ausgemittelt zu haben; allein es ist doch jedenfalls interessant, auch den Alkoholgehalt zu wissen, weshalb es eine besondere Angelegenheit sein musste, denselben so genau als möglich zu bestimmen. Dieses war keine ganz leichte Aufgabe, besonders aus dem Grunde, weil sich der Kochsalzauflösung nicht immer gleich starker Weingeist gegenüber stellt, sondern stärkerer, wenn mehr, und schwächerer, wenn weniger Alkohol vorhanden ist. Es mussten deshalb mit künstlichen Gemischen von Alkohol, Wasser und Kochsalz viele Versuche gemacht werden. Aus sämmtlichen Beobachtungen hat dann Herr Prof. Steinheil durch Interpolation folgende Werthe abgeleitet.

Weingeist von dem Procentgehalte.	Procentgehalt an Alkohol des sich der Salzauflös. gegenüberstellenden Weingeistes.
1	37,18
2	41,85
3	43,75
4	45,10
5	46,10
6	46,90
7	47,50
8	48,07
9	48,48
10	48,86.

Nach dieser Tabelle ist der Alkoholgehalt in 1000 Gran Bier berechnet und in Columne IV der Tabelle aufgeführt, welcher den in Columne III stehenden, und durch die Untersuchung ausgemittelten Mengen Weingeistes entspricht. Dabei sind die Bruchtheile unberücksichtigt geblieben; wenn sie aber beim Weingeiste eine halbe Einheit oder darüber ausmachen, so kann dafür eine ganze angenommen werden. In unserem Beispiele beträgt der Weingeist 71,5, wofür 71 gesetzt werden kann, für welche Zahl, die in Columne III zu suchen ist, in Columne IV der Alkohol = 32 sich findet. Wird dieser vom Weingeiste abgezogen, so erhält man das gebundene Wasser = 39,5.

Zu bemerken ist hierbei, dass zwar die Stärke des Weingeistes auch etwas von der Quantität des vorhandenen Extracts abhängt, und damit auch die Menge des Alkohols; indessen zeigt die Rechnung, dass durch die Vernachlässigungen, die dadurch begangen werden, selbst für die Grenzen der Extractmengen in den vorkommenden Biersorten im Maximum nur $1/2$ Einheit in Bezug auf 1000 Theile Bier betragen, und daher vernachlässigt werden dürfen, um so mehr, weil überhaupt in der Tabelle nur ganze Einheiten aufgenommen sind. Ohne diesen Umstand wäre entweder die Tabelle von doppeltem Eingange oder eine weitere Correctionstabelle nöthig geworden.

Die Zusammensetzung des zum Beispiele gewählten Bieres kann man sich also auf folgende Weise vorstellen:

Freies Wasser .	868,0	Gesammtwasser 907,5.
Gebundenes Wasser	39,5	
Alkohol . . .	32,0	. . . . . . Weingeist 71,5
Extract . . .	59,0	Wasserfreier Gehalt 92,5.
Kohlensäure . .	1,5	
	1000,0.	

Die Bestimmung der Bestandtheile des Bieres mit Benuzzung obiger Tabelle gilt nur, wenn man zu jedem Versuche 1000 Gran Bier nimmt, die zum zweiten gerade auf 500 Gran einkocht und zum ersten 330 und zum zweiten 180 Gran Salz anwendet. Will man sich aber das Rechnen nicht verdriessen lassen, so kann man auch andere Quantitäten in Anwendung bringen, wie ich hiermit noch kurz zeigen will. Von dem nämlichen Biere, was zur vorhergehenden Untersuchung gedient hatte, wurden 1056 Gran mit 345 Gran Kochsalz behandelt; 15,1 Gran blieben unaufgelöst und 329,9 Gran lösten sich auf, wofür 916,38 Gran freies Wasser in Rechnung kommen. Die beim Auflösen entwichene Kohlensäure betrug 1,7 Gran. Das Wasser vom Biere abgezogen

	1056,00
	916,38
bleiben	139,62 Gran Gesammtgehalt.

Beim zweiten Versuche wurden 982,5 Gran Bier auf 515,2 Gran eingekocht und dazu 176 Gran Salz gesetzt, wovon 11,5 Gran im Rückstande blieben, und 164,5 Gran sich auflösten, also 456,83 Gran freies Wasser anzeigten. Dieses vom eingekochten Biere abgezogen

515,20
456,83

bleiben 58,37 Gran Extract.

Diese Extractmenge muss zuvörderst auf das zum ersten Versuche angewendete Bier berechnet werden, was nach dieser Proportion geschieht:

982,5 : 58,37 = 1056 : x = 62,73 Gr. Extract in 1056 Gr. Bier.

Das Extract nebst der Kohlensäure

62,73 + 1,7 = 64,43

vom Gesammtgehalt nach dem ersten Versuche abgezogen

139,62
64,43

bleiben 75,19 Gran Weingeist.

1056 Gran Bier enthalten mithin:

Weingeist . . .	75,19
Extract	62,73
Kohlensäure . . .	1,70
	139,62.

Diese Ergebnisse sind nun für 1000 Theile Bier zu berechnen, was dadurch geschieht, dass man jede dieser Zahlen mit 1000 multiplicirt und das Product mit dem zum ersten Versuche angewendeten Biergewichte dividirt, wie nachstehende Ansätze zeigen:

1056 : 75,19 = 1000 : x = 71,20 Weingeist
1056 : 62,73 = 1000 : x = 59,41 Extract
1056 : 1,7 = 1000 : x = 1,60 Kohlensäure.

Gesammtgehalt in 1000 Theilen 132,21
Das freie Wasser beträgt mithin 867,79
1000,00.

Die Resultate beider Untersuchungen, die wirklich so, wie sie hier angegeben sind, gemacht wurden, stimmen, wie man sieht, so nahe überein, wie es selten der Fall bei dem analytischen Verfahren sein möchte. Man wird es demnach auch nicht für übertrieben halten, wenn man die Behauptung aufstellt, dass man durch die hallymetrische Untersuchung entdekken kann, ob einem Biere Wasser zugesetzt worden ist, wenn der Zusatz auch nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Maass auf 1 Eimer beträgt. Mancher möchte aber vielleicht in die Richtigkeit dieses Verfahrens darum Zweifel setzen, weil der Alkohol des zum Beispiele gewählten Bieres, was für ein gehaltreiches und

gutes anerkannt wurde, nicht mehr als 3,2 p. C. betrug, da andere den geistigen Bestandtheil des baierischen Bieres um ein Beträchtliches grösser gefunden haben. Ich weiss wohl, dass man in einem baierischen Biere 6,5 p. C. Alkohol gefunden haben wollte, bin aber auch vollkommen von der Unrichtigkeit dieser Angabe überzeugt, um so mehr, da ich weiss, dass nicht einmal unsere Doppelbiere diesen Gehalt erreichen. Man bedenke aber nur, wie viel man mit 1 Maass Bier Alkohol zu sich nimmt, wenn es auch nicht mehr als 3 p. C. enthält, dann wird dieser Gehalt gewiss nicht mehr als zu gering erscheinen. Das baierische Maass Bier wiegt wenigstens 36 Unzen nürnb. Med.-Gew. oder 17,280 Gran; wenn nun das Bier 3 p. C. Alkohol enthält, so berechnen sich für das Maass 518 Gran (38 Gr. mehr als 1 Unze), welche mit 2 Unzen Wasser verdünnt über 3 Unzen eines sehr starken Branntweins geben würden. Wenn 1 Maass Bier von diesem Gehalte nicht so berauscht, wie 3 Unzen starker Branntwein berauschen würden, so kommt es daher, weil der Alkohol im Biere mit viel mehr Wasser verdünnt, und mit dem Bierextract innig gemischt ist, wodurch seine Wirkung sehr gemässigt wird.

Schluss.

Zu dieser Untersuchung bin ich nicht aus eigenem Antriebe, sondern durch *höhere Veranlassung* gekommen, wodurch auch die Herren Professoren Zierl, Steinheil und Kaiser und Herr Hofapotheker Dr. Pettenkofer bestimmt wurden, sich damit zu befassen, und zahlreiche Versuche in dieser Beziehung zu machen, durch welche das hier beschriebene Verfahren das Bier zu untersuchen in den Principien bestätigt und in einzelnen Theilen auch manches daran bedeutend verbessert wurde, was ich in diesem Aufsatze benutzt habe. Es haben aber auch schon mehrere Stimmen sich dagegen vernehmen lassen, die ich anführen und in so weit es hier Statt finden kann, auch erwidern zu müssen glaube.

Vielen genügt diese Probe nicht, weil sie die *Bierverfälschungen* nicht anzeigt, was nach ihrer Meinung die Hauptsache wäre; manche, die alles Vertrauen auf die Zungenprobe und Bierbeschauer setzen, halten die neue wie jede andere Bierprobe für ganz entbehrlich; den Meisten ist dieselbe zu

wenig praktisch, indem sie, wie sie sagen, zu viel Zeit fordere, grosse Geschicklichkeit im Experimentiren und einen kostspieligen Apparat voraussetze, und daher nicht unter allen Umständen anwendbar sei, und nicht Jedermann davon Gebrauch machen könne.

Diess sind die Vorwürfe, welche von den Meisten, die vorläufig Kenntniss davon erhalten hatten, gemacht wurden. Wenn keine anderen nachkommen, wenn nicht dargethan wird, dass sie in ihrem Fundamente falsch sei, und zu unrichtigen Resultaten führe, so glaube ich mir darüber keinen Kummer machen zu dürfen. Indessen halte ich es doch nicht für ganz überflüssig, Einiges dagegen zu sagen.

Was die Bierverfälschungen anbelangt, so habe ich darüber schon in der Einleitung das Wichtigste gesagt, es möchte aber doch nöthig sein, demselben noch Einiges beizufügen. Wenn man im Besitze eines Mittels ist, wodurch der Gehalt der Biere sicher und nicht zu schwierig ausgemittelt werden kann, und wodurch die Brauer angehalten werden können, die Biere *nicht unter einem gewissen Gehalte zu bereiten*; so kann man meines Erachtens vor Bierverfälschungen ziemlich sicher sein, wenigstens vor denjenigen, welche ich als die sträflichsten bezeichnet habe. Denn beim Zusatz einer berauschenden Substanz kann nur, wie oben schon gesagt wurde, die Absicht sein, an Malz zu ersparen, und das Bier dem Anscheine nach stark zu machen; wenn es aber einen gewissen Gehalt haben muss, wozu ein gewisses Quantum von Malz unumgänglich nothwendig ist, und wodurch es bei gehöriger Bereitung ohnehin die erforderliche Stärke bekommt, so ist kein Grund mehr vorhanden, ein so sträfliches Mittel anzuwenden, um dadurch dem Biere die berauschende Eigenschaft in einem noch höheren Grade mitzutheilen und es der Gesundheit positiv nachtheilig zu machen. Die Bestimmung des Gehaltes der Biere wird daher immer die Hauptsache bleiben, sie mag nun auf diese oder eine andere Weise geschehen.

Die *Zungenprobe* wird dafür nie einen völligen Ersatz abgeben können, wobei auch in Erwägung kommt, dass es nur wenige Individuen giebt, welche die Natur mit einem so feinen Geschmacksorgan begabt hat, dass ihnen ein ganz richtiges Urtheil über den Gehalt der Biere zugetraut werden könnte.

Schon aus diesem Grunde, abgesehen von allen zufälligen Einflüssen, möchte es nicht rathsam sein, die *Bierbeschauer* ohne alle Controlle zu lassen und sie in streitigen Fällen zu Richtern in letzter Instanz zu machen.

Die hallymetrische Bieruntersuchung, zu welcher keine chemischen Kenntnisse erfordert werden, ist nicht so schwierig, als vielleicht manche glauben möchten, und sie setzt auch keine sehr grosse Geschicklichkeit im Experimentiren voraus. Wer bei Tische Löffel, Messer und Gabel gehörig führen kann, besitzt schon die dazu nöthige Gewandtheit, und kann die dazu gehörigen Manipulationen in kurzer Zeit lernen und einüben. So bequem ist sie freilich nicht, dass man die Requisiten dazu, wie z. B. ein Aräometer, mit sich herumtragen und überall, wo man einkehrt, sogleich in Anwendung bringen kann, aber eine solche Bierprobe wird schwerlich jemals erfunden werden, wenn sie je das Nämliche wie die hallymetrische oder analytische leisten soll.

Dass der Apparat dazu etwas kostspielig ist, kann nicht geleugnet werden. Am meisten kostet eine gute Wage mit richtigen Gewichten, die aber nur ein Mal anzuschaffen ist; die Auslagen für die übrigen Requisiten sind nicht sehr bedeutend. Wegen dieses Umstandes kann allerdings nicht Jedermann von dieser Bierprobe Gebrauch machen; allein daran ist auch, wie mir es scheint, nicht sehr viel gelegen; der Hauptzweck derselben wird schon erreicht werden, wenn sie nur diejenigen in Anwendung bringen, welche sie zunächt interessiren muss, nämlich die, welche das Bier machen — die Brauer — und die, welche über die Tarifmässigkeit desselben zu wachen haben — die Polizeibehörden.

Der Brauer kann sich dieser Probe nicht nur zur Prüfung des Bieres, sondern auch zur Bestimmung des Gehalts der Würze mit Vortheil bedienen. Zur Bestimmung des Gehalts der Würze ist nur ein Versuch zu machen, welcher dem zur Ausmittelung des Bierextracts ähnlich ist. 1000 Gran Würze werden dazu nach gehöriger Abkühlung ohne Weiteres mit 330 Gran Kochsalz versetzt, und wenn die Auflösung vollbracht ist, wird, wie oben angegeben wurde, die aufgelöste Salzmenge und das derselben entsprechende Wasser bestimmt, was man dann nur von 1000 abzuziehen braucht, um den Gehalt der

Würze zu finden. Daraus lässt sich begreiflicher Weise, wenn mehrere Versuche der Art mit der nöthigen Umsicht angestellt werden, auf die Güte des Malzes und die mehr oder weniger vollkommene Erschöpfung desselben durch das Maischen schliessen, was für das Brauwesen von grossem Belange ist. Denselben Zweck kann man zwar mittelst eines guten *Saccharometers* schneller erreichen; leider erhält man aber selten ein gutes, und dann kann man leicht sehr weit fehlen, wenn man beim Gebrauche desselben die Temperatur nicht gehörig berücksichtigt.

Noch wichtiger muss es dem Brauer sein, bestimmen zu können, nicht nur wie gross zu verschiedenen Zeiten der Gesammtgehalt seines Bieres ist, sondern auch, in welchem Verhältnisse Weingeist und Extract darin stehen; was ihm die hallymetrische Probe weit deutlicher sagt, als der Geschmack und das äussere Ansehen des Bieres. Die Kenntniss dieses Verhältnisses muss ihm in mancher Hinsicht viel werth sein; denn daraus kann er abnehmen, ob bei dem Maischen viel oder wenig, der geistigen Gährung fähiger Stoff (Malzzucker) erzeugt wurde, dadurch wird er sich überzeugen können, ob die Gährung gehörig von Statten gegangen und innerhalb bestimmter Grenzen geblieben; danach wird er, wenn er von Zeit zu Zeit das Lagerbier untersucht, beurtheilen können, ob die stille Gährung (Nachgährung) regelmässig fortschreitet, und verhältnissmässig der Weingeist zunimmt und das Extract sich vermindert, was von grosser Bedeutung ist; denn so lange dieses Fortschreiten dauert und geregelt ist, ist keine Gefahr für das Bier vorhanden, so wie aber Stillstand eintritt, so befindet es sich auf dem Puncte umzuschlagen.

So viel Zeit als diese Versuche, die nur manchmal zu machen sind, in Anspruch nehmen, wird jeder Brauer, der seinem Geschäft mit Liebe, Eifer und Pflichtgefühl anhängt, gewiss gern opfern, und er wird sich denselben hoffentlich um so lieber hingeben, da sie für ihn nicht nur belehrend, sondern auch zugleich unterhaltend sind. Denn es kann nach meinem Gefühle keine angenehmere Unterhaltung geben, als wenn man in einer Sache, womit man es täglich zu thun hat, mehr belehrt wird und tiefere Einsicht in das Wesen derselben bekommt. Manches, was ihm bisher dunkel war, wird ihm dann

klar werden, und er wird sich bei vorkommenden Anständen selbst zu rathen wissen, und nicht mehr den leidigen Geheimniss- und Receptenkrämern ein williges Gehör schenken.

Noch viel mehr als die Brauer muss die Polizeibehörden eine Bierprobe interessiren, wodurch der Gehalt der Biere leicht und sicher bestimmt werden kann, es mag nun die hallymetrische oder irgend eine andere und, wo möglich, noch bessere und bequemere sein. Es ist auch das Bedürfniss eines solchen Mittels längst gefühlt worden, besonders bei uns, wo das Bier als Nationalgetränk in so grosser Masse (jährlich wenigstens 7 Millionen Eimer) bereitet und consumirt wird, und vorzugsweise die arbeitende Volksclasse darauf angewiesen ist, bei welcher ein zu geringhaltiges Bier seinen Zweck nicht erfüllen würde. Dabei kommt noch in Erwägung, dass der Staat von dem Biere durch den Malzaufschlag jährlich über 4 Millionen Gulden erhebt, weshalb das Publicum mit doppeltem Rechte verlangen kann, dass von Seite der Polizei darauf gesehen werde, dass das Bier stets den gehörigen Gehalt habe, und nach Abzug der darauf haftenden Auflage das auch werth sei, was man dafür vermöge des fixirten Preises zu bezahlen gezwungen ist. Das Bier steht auch deshalb unter mehr oder weniger strenger polizeilicher Aufsicht, und es werden nicht selten Kellervisitationen vorgenommen, wenn im Publicum über das Bier eines Brauers mit oder ohne Grund Klage erhoben wird; allein wie muss dabei einem gewissenhaften Beamten zu Muthe sein, wenn er sich von allen, auf unabänderlichen physischen oder chemischen Gesetzen beruhenden Probemitteln verlassen, und in die Nothwendigkeit versetzt sieht, blos nach den sinnlich wahrnehmbaren Merkmalen, die zwar nie unberücksichtigt bleiben dürfen, und nach dem Ausspruche der Bierbeschauer sich zu richten, welcher nicht selten, wie ich selbst erfahren habe, kein gegründetes Urtheil, sondern eine blosse Meinung ist, die zur Entscheidung gar oft noch vor ein höheres Forum gebracht werden dürfte, um so mehr, weil davon manchmal das Wohl oder Wehe einer ganzen Familie abhängt. Eine völlig gerechte Entscheidung kann nur auf eine Probe gestützt werden, welche den Gehalt des Bieres so genau als möglich anzeigt, und eine solche muss daher jeder Polizeibehörde sehr wünschenswerth sein. Möge der von mir vorgeschlagenen bald eine bessere folgen.

Wenn nun irgend Jemand die Absicht hat, von der hallymetrischen Bierprobe Gebrauch zu machen, so wird er fragen: Wo bekommt man die Requisiten dazu — das Hallymeter, das dazu stimmende Gewicht, das gehörig präparirte Salz u. s. w.? Dann: wohin hat man sich zu wenden, um Unterricht in den erforderlichen Manipulationen zu erhalten, oder, wenn man nicht selbst mit diesen Untersuchungen sich abgeben will oder kann, wo findet man das Individuum, welches sie gewissenhaft und pünctlich vornimmt, und was kosten sie? Endlich: welches ist die Grenze, unter die der Gehalt des Bieres nicht sinken, und über die der Wassergehalt nicht steigen darf, um es noch als ein pfenniggültiges ansprechen zu können? Darauf kann ich nicht antworten. Die in dieser Beziehung zu treffenden Verfügungen ressortiren lediglich *zu der hohen und weisen Stelle,* welche diese Bierprobe hervorgerufen hat. Ich will nur noch Einiges über die *Reinigung des dazu dienenden Kochsalzes* beifügen.

Das käufliche Kochsalz ist zur hallymetrischen Bieruntersuchung nicht geeignet, weil es noch andere Salze, als: salzsaure Bittererde, schwefelsaures Natrum und schwefelsauren Kalk enthält, wodurch die Auflöslichkeit desselben bei verschiedenen Temperaturen merklich geändert wird. Um es zu reinigen, verfahre ich auf folgende Weise: Es wird in Kalkwasser oder, wenn es sehr viel salzsaure Bittererde enthält, in sehr dünner Kalkmilch unter fleissigem Umrühren aufgelöst, wobei die Bittererde vollkommen abgeschieden wird, für welche sich ein äquivalenter Theil Kalk mit Salzsäure verbindet. Die filtrirte Auflösung wird, um die Schwefelsäure zu entfernen, mit salzsaurem Baryt so lange versetzt, als sich noch eine Trübung zeigt. Dann filtrirt man sie wieder und präcipitirt mit kohlensaurem Ammoniak, dem etwas Aetzammoniak beigegeben worden, den Kalk und überschüssig zugesetzten Baryt. Hierauf lässt man sie 24 Stunden stehen und prüft sie zuletzt noch mit kleesaurem Ammoniak. Entsteht durch dieses Reagens in Zeit von 2 Stunden keine Trübung, so darf man überzeugt sein, dass aller Kalk entfernt ist. Die klare Flüssigkeit wird nun zur Trockniss abgedampt, und, um den Salmiak zu verflüchtigen, das Salz gelinde ausgeglüht, welches nachher ganz reines und zugleich vollkommen wasserfreies Kochsalz ist, und

nur noch pulverisirt und gesiebt zu werden braucht, um zur Bieruntersuchung dienlich zu sein.

Auf eine leichtere Weise kann man sich reines Kochsalz verschaffen, wenn man eine gesättigte Auflösung im Winter einer Kälte von 9 — 10° R. aussetzt, wobei sich eine Menge von tafelförmigen Krystallen absetzt, welche wasserhaltiges Kochsalz sind. Bringt man diese auf einem Seihetuche in eine etwas höhere Temperatur, so zerfallen sie in ein krystallinisches Pulver, welches reines Kochsalz ist und in gesättigte Kochsalzauflösung, welche davon abfliesst. Dieses Salzpulver ist scharf auszutrocknen und zum Zwecke der Bieruntersuchung eben so vorzubereiten, wie oben gesagt wurde.

II.

Neue Methode den Werth des Braunsteins zu prüfen,

von

THOMAS THOMSON.

(Aus Records of general science. Juin 1836.)

Der Braunstein, welchen man untersuchen will, muss sehr fein gepulvert oder in die Form gebracht sein, in welcher er in den Chlorkalkfabriken angewendet wird. Um seine Güte zu bestimmen, verfährt man auf folgende Weise.

Man bringt in eine tarirte florentiner Flasche 600 Gran Wasser und 75 Gran krystallisirte Kleesäure. Hierzu fügt man 50 Gran des zu untersuchenden Braunsteins und giesst nun so schnell als möglich in die Flasche 150 bis 200 Gran concentrirte Schwefelsäure.

Besser ist es das Gewicht der Schwefelsäure zu kennen; man wägt z. B. in einem gläsernen Maasse, das vorher tarirt ist, 210 Gran ab, giesst nun so viel Säure in die Flasche, als man für nöthig hält, und bestimmt dann, indem man das Maass zum zweiten Male auf die Wage bringt, genau die Menge der angewendeten Säure.

Es findet lebhaftes Aufbrausen durch eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure Statt. Man bedeckt die Flasche mit einem Papier und überlässt sie 24 Stunden sich selbst.

Der eingetretene Gewichtsverlust giebt genau die Menge

des Manganhyperoxyds an, welches in dem untersuchten Pulver enthalten war. Nehmen wir also an, der Gewichtsverlust betrage 34 Gran, so wird die Menge des in 50 Granen Pulver enthaltenen Manganhyperoxyd 34 Gran ausmachen; oder sie wird 68 p. C. Hyperoxyd und 32 p. C. Unreinigkeiten ausmachen.

Um den Vorgang bei dieser Operation zu verstehen, muss man sich erinnern, dass die Kleesäure besteht aus:

2 Atomen Kohlenstoff . .	1,5
3 - Sauerstoff . .	3,0
	4,5

und dass das Manganhyperoxyd enthält:

1 Atom Mangan . . .	3,5
2 - Sauerstoff . . .	2,0
	5,5.

Die Kleesäure wirkt auf das Hyperoxyd, indem sie ihm die Hälfte Sauerstoff entzieht, und sich in Kohlensäure umwandelt; daher das Aufbrausen. 55 Gran Manganhyperoxyd können 10 Gran Sauerstoff abgeben, welche nun 45 Gran Kleesäure in 55 Gran Kohlensäure umwandeln. Diese entweicht, und der Gewichtsverlust zeigt die Menge der gebildeten Kohlensäure an. Es ergiebt sich hieraus, dass die Menge der gebildeten Kohlensäure genau der Menge des Hyperoxyds gleich ist, welche ihren Sauerstoff an die Kleesäure abtritt. Diess zeigt die Genauigkeit dieser Prüfungsart an. Bei der Anwendung findet man, dass öfters eine kleine Menge Hyperoxyd der Einwirkung der Kleesäure entgeht, besonders wenn es von einer grossen Menge beigemischter Unreinigkeiten eingehüllt ist. Allein der Verlust an Kohlensäure, der daraus entspringt, hebt sich durch das mit ihr entweichende Wasser beinahe auf, so dass der Fehler im Allgemeinen sehr geringe ist.

Um die Vortheile dieses Verfahrens für den Fabricanten zu zeigen, führen wir hier einige Beispiele an.

Der verwendete Braunstein bestand, nach der Analyse, aus:

Manganhyperoxyd . . .	68,49
Eisenoxyd	11,85
Wasser	5,68
Erdige Substanzen . . .	13,98
	100,00.

Erster Versuch.

Man brachte in die Flasche:

Wasser . . .	599 Gran
Kleesäure . . .	75 -
Braunstein . . .	50 -
Schwefelsäure . .	184 -
	908 -

Gewichtsverlust 32,5 Gr. Er sollte sein 34,245 Gr.
Fehler . 1,745 Gr.

Zweiter Versuch.

Man brachte in die Flasche:

Wasser . . .	600 Gran
Kleesäure . . .	75 -
Braunstein . . .	50 -
Schwefelsäure . .	154 -
	879 -

Gewichtsverlust 34,5 Gr. Er sollte betragen 34,245 Gr.
Fehler oder Ueberschuss = 0,255 Gr.

Dritter Versuch.

Man brachte in die Flasche:

Wasser . . .	600 Gran
Kleesäure . . .	75 -
Braunstein . . .	50 -
Schwefelsäure . .	154,1 -
	879,1 -

Gewichtsverlust 35 Gr. Hier beträgt der Ueberschuss 0,755.

Nehmen wir das Mittel aus diesen 3 Versuchen:

Gewichtsverlust des ersten Versuchs	32,5 Gran
- - zweiten -	34,5 -
- - dritten -	35,0 -
	102,0 -
Mittel	34 Gran.

Der Fehler beträgt nur 0,245 Gr., also viel weniger als 1 p. C. Stellt man 3 Versuche an, so wird der Fehler unter 1 p. C. betragen, so dass also diese Methode sehr annähernd die in einer Braunsteinsorte enthaltene Menge Hyperoxyd angiebt. Ich stellte noch verschiedene Versuche an über die Verhältnisse der Ingredienzien, allein ich fand, dass vorstehende die geeignetsten sind.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Equiselsäure.*

V. **Regnault** hat die von **Braconnot** in Equisetum fluviatile besonders aufgefundene, und mit dem Namen *Equiselsäure* belegte Säure näher untersucht und analysirt, wobei er fand, dass sie mit der von **Pelouze** entdeckten *Malealsäure* (Maleinsäure) vollkommen identisch ist. Ann. de chim. et de phys. Juin 1836.

2) *Seide.*

Eine ausführliche chemische Untersuchung der Seide hat **Mulder** in dem Natuur en Scheidekundig Arch. mitgetheilt. Eine Uebersetzung davon enthalten **Poggendorff's** Ann. d. Phys. 1836. H. 4. Einen Auszug der letzteren Uebresetzung findet man auch in **Dingler's** polytechn. Journal LXII, 118. Die Zusammensetzung der Seide fand **Mulder** wie folgt:

	Gelbe neapolitan. Rohseide.	Weisse levant. Amasinseide.
Seidenfaserstoff	53,37	54,04
Gallerte	20,66	19,08
Eiweissstoff	24,43	25,47
Wachsstoff	1,39	1,11
Farbstoff	0,05	0,00
Fettstoff und Harz	0,10	0,30
	100,00.	100,00.

3) *Ueber das Wasserstoffbenzamid,*

von

A. Laurent.

(Annales de chim. et de phys. T. 62. Mai 1836.)

In einer frühern Abhandlung, die ich über die Wirkung des Kali's auf das Benzoyl mitgetheilt habe, kam ich auf die Vermuthung, dass das Bittermandelöl die Rolle einer Wasserstoffsäure spielen, und das Product dieser Wirkung benzoësaures und benzoëwasserstoffsaures Kali sein könnte. In einer andern Abhandlung theilte ich dann ferner mit, dass in allen den Fällen, wo Wasserstoff in eine Verbindung, jedoch nicht als Radical eintritt, sich eine Wasserstoffsäure oder eine Wasserstoffbase bildet. Um diese Annahme zu bestätigen, liess ich einen Strom von Ammoniakgas in Bittermandelöl einströmen; die Flüssigkeit erhitzte sich und wurde zähe, ohne indessen fest zu werden. Schon Karls hatte den nämlichen Versuch gemacht; die ganze Masse war dabei fest geworden, jedoch hatte er die so erhaltene Substanz nicht weiter untersucht. Ich versuchte die hierbei erhaltene Substanz zu reinigen, musste jedoch davon abstehen, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass sie mehrere verschiedene Substanzen enthielt, die ohne Zweifel davon herrühren, dass das Bittermandelöl zum wenigsten drei verschiedene Principe enthält, welche die Wirkung des Ammoniaks verwickelt machen.

Ich destillirte alsdann solches Bittermandelöl und that das bei Seite, dessen Siedepunct bei ungefähr 180° war, und das nach meiner Analyse beinahe reiner Benzoylwasserstoff ist. Dasselbe brachte ich in eine Flasche, und goss oben darauf flüssiges Ammoniak, wobei ich mich sorgfältig hütete, das Ganze nicht zu schütteln. An der Stelle, wo sich die beiden Flüssigkeiten berührten, machte ich einen Strich auf das Glas, und überliess nun die verschlossene Flasche mehrere Tage sich selbst. Am Ende einer Woche hatte sich der Boden des Gefässes mit einer Kruste von Krystallen bedeckt, die die Grösse eines Getreidekorns hatten; acht Tage später, waren $^9/_{10}$ des Oels fest geworden; ich wartete nun noch acht Tage, und da das letzte Zehntel des Oels noch flüssig geblieben war, so goss ich die Flüssigkeit ab. Das Volumen des Oels war etwas geringer geworden, während sich das des Ammoniaks vermehrt

hatte, indessen war die Summe beider Volumina merklich dieselbe geblieben. Um die gebildete krystallinische Kruste zu reinigen, zerbrach ich sie, und schüttelte sie stark mit ein wenig Aether, um das den Krystallen anhängende Oel aufzulösen. Erstere löste ich dann in siedendem Alkohol auf, wobei eine kleine Menge eines weissen Pulvers zurückblieb, ähnlich dem, welches man bei Einwirkung des trocknen Ammoniaks auf nicht gereinigtes Bittermandelöl erhält, und stellte dann die Auflösung in der Kälte zum freiwilligen Verdunsten hin. Es setzten sich hierbei sehr regelmässige Krystalle in der Gestalt von Oktaëdern mit rechteckiger Grundfläche ab, die häufig in der Richtung der langen Kanten der rechteckigen Grundfläche verlängert waren, so dass sie in ein rechteckiges Prisma mit rhomboïdaler Grundfläche übergingen, deren Ecken durch dreiseitige Flächen ersetzt waren. Diese Krystalle sind farblos, geruch- und geschmacklos; die alkoholische Lösung jedoch besitzt einen Geschmack, der an den der gebrannten Mandeln erinnert. Sie sind unlöslich in Wasser, sehr löslich dagegen in Alkohol und Aether. Bei 110° schmelzen sie, und geben ein dickes Oel, welches lange Zeit flüssig bleibt, und einen schwach süssen Geschmack besitzt; nur erst nach Verlauf einiger Tage fängt es an fest zu werden, wobei es undurchsichtig wird und eine dicke, fast krystallinische Masse giebt. Ich weiss nicht, ob die Schmelzung eine Veränderung in seiner Natur hervorgebracht hat. Werden die Krystalle erhitzt, so entzünden sie sich, und verbreiten dabei einen Geruch, der nicht unangenehm ist; der Destillation unterworfen, hinterlassen sie einen schwachen Rückstand von Kohle, und geben ein flüchtiges Oel, so wie eine neue krystallinische Substanz. Kalium zersetzt sie in der Wärme, und es bildet sich dabei eine rothe, schmelzbare Substanz.

Kalte Chlorwasserstoffsäure zersetzt sie ebenfalls, es entbindet sich ein Oel, welches Benzoylwasserstoff ist, denn es wandelt sich an der Luft in Benzoësäure um; man erhält zu gleicher Zeit auch noch Salmiak. Siedendes Kali scheint sie nicht zu verändern. Lässt man sie längere Zeit mit Alkohol sieden, so lösen sie sich, und lassen dabei Ammoniak entwei-

chen. Dampft man die Auflösung ab, so erhält man von Neuem oktaëdrische Krystalle, denen noch etwas Oel anhängt.

Die Darstellungsweise dieser Substanz durch flüssiges Ammoniak, und ihre Zersetzung in Oel und Ammoniak durch Salzsäure, brachten mich auf den Gedanken, dass sie benzoëwasserstoffsaures Ammoniak wäre; allein ich konnte nicht begreifen, weshalb das Volumen des Oels vermindert worden war, ein Umstand, den man nur der grösseren Dichtigkeit der gebildeten Krystalle zuschreiben kann, da das Volumen des Ammoniaks sich vermehrt hatte.

Wurde die Analyse nach den gewöhnlichen Methoden vorgenommen, so bot sie grosse Schwierigkeiten dar; von fünf Versuchen gaben dreie Detonationen. Der Stickstoff entbindet sich anfangs in grosser Menge, und es bildet sich wahrscheinlich eine Substanz, die eine hohe Temperatur zu ihrer Verflüchtigung erfordert, so dass die Temperatur in der Röhre durch die Reduction des Kupferoxyds hoch genug steigt, um erstere glühend zu machen, und eine Explosion zu bewirken.

0,400 Gr. Substanz gaben:

1,221 Kohlensäure, die enthält	0,337619	Kohlenstoff
0,230 Wasser das -	0,025531	Wasserstoff
	0,036850	Stickstoff
	0,400000.	

Eine andere Analyse, die zur unmittelbaren Bestimmung des Stickstoffs angestellt wurde, gab dessen 9,8 p. C.

Auf Atome und auf 100 Theile berechnet, geben diese Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{28} .	1071,3	84,75	84,405
H_{12} .	75,0	5,94	6,383
$Az^4/_3$.	117,3	9,31	9,212 aus d. Verl.
	1263,6	100,00	100,00.

Die Formel, welche diese Verbindung erhält, und die ich Benzaminwasserstoff (Hydrobenzamine) nenne, ist $C_{28}H_{12}Az^4/_3$; sie entspricht dem anderthalb benzoëwasserstoffsauren Ammoniak, weniger Sauerstoff und Wasserstoff in dem zur Bildung von Wasser nöthigen Verhältnissen. Diese Formel ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerth.

1) Sie erklärt sehr gut die Darstellung dieses Amids und seine Umbildung in Ammoniak und Benzoïlwasserstoff, wie man es aus folgender Gleichung ersehen kann:

$$\underbrace{C_{28}H_{12}\ O_2}_{\text{Wasserstoffverbindung}} + H_4\ Az^{4}/_{3} = \underbrace{C_{28}\ H_{12}\ Az^{4}/_{3}}_{\text{Amid.}} + H_4\ O_2$$

2) Es ist diess, so viel ich weiss, der erste Fall, wo das flüssige Ammoniak seinen ganzen Wasserstoff verliert, um ein Amid zu bilden; da die Bildung der Amide nur mit wasserfreien Sauerstoffsäuren und ebenfalls wasserfreiem Ammoniak vor sich ging, weil diese Körper nur bei Gegenwart von Wasser Salze bilden können.

3) Ferner geht hieraus hervor, dass, obschon der Benzoylwasserstoff sich nicht mit Ammoniak verbinden kann, er nichts desto weniger die Rolle einer Säure spielt, weil er wie diese Amide bilden kann, und meiner Meinung nach hatte sich, als ich das Benzoyl mit Kali behandelte, benzoësaures und benzoëwasserstoffsaures Kali gebildet, und nur wegen der Anwesenheit der Benzoësäure waren mir die Eigenschaften des durch eine Säure freigemachten Benzoylwasserstoffes verdeckt geblieben; denn ich zeigte, dass sich ein Oel bildete, welches in Berührung mit Schwefelsäure eine schön Carminrosa-Färbung, wie die Wasserstoffverbindung, annähme, und fügte ferner noch hinzu, dass es vielleicht dieser letztere Körper wäre, der sich bildete, weil er beim Erkalten fest würde. Ohne Zweifel werde ich eine Mischung der Wasserstoffverbindung und der Benzoësäure erhalten haben, und diese wird die erstere mit bei ihrer Krystallisation eingeschlossen haben.

4) Endlich ist diese Formel noch bemerkenswerth wegen der Abwesenheit des Sauerstoffs und der gebrochenen Zahl des Stickstoffs.

Da diess das erste mit einer Wasserstoffsäure gebildete Amid ist, und wahrscheinlich nicht das einzige sein wird, so schlage ich für diese Art von Verbindungen den Namen Wasserstoffamide (hydramide) vor. Diess ist also ein Körper, der sich den Verbindungen des Benzoyls anreiht, und gleichwohl nicht mehr dieses Radical enthält. Unter welchen Gesichtspunct ist er wohl nun zu stellen? Die Verbindungen des Stickstoffs sind so eigenthümlich, und haben so wenig Uebereinstimmungen mit denen anderer Körper, dass ich nicht wage, hierüber eine Hypothese aufzustellen.

Seit der Bekanntmachung meiner Theorie über die organischen Verbindungen haben die über die Pflanzenchemie mit-

getheilten Abhandlungen dieses nur bestätigt. Diese Meinung, die ich früher aussprach, „*dass der Wasserstoff, in den Fällen, wo er nicht Radical ist, eine Wasserstoffsäure bilden müsse,*“ hat gewagt erscheinen müssen, weil ich keine Thatsache zu ihren Gunsten hatte; eine indirecte Stütze hat ihr jetzt das Hydrobenzamid gegeben, allein vollständig bestätigt worden ist sie, so wie die meisten andern von mir aufgestellten Sätze durch die Arbeiten Löwig's über das Spiroyl *).

Herr Fremy hat unlängst die Entdeckung zweier neuen Kohlenwasserstoffe bekannt gemacht, bei denen man immer einfache Verhältnisse findet, und die mit dem Chlor zwei der holländischen Flüssigkeit analoge Verbindungen bilden. Ich bin überzeugt, dass, wenn man diese beiden letzteren Verbindungen mit Kali behandelt, man ihnen die Hälfte des Chlors als Salzsäure wird entziehen können.

Herr Peligot macht ferner die Entdeckung einer neuen Säure bekannt, die er erhielt, als er benzoësaures Silber mit Brom behandelte. Da sich Bromwasserstoffsäure bei dieser Operation entbindet, so muss also der dem Radical entzogene Wasserstoff durch sein Aequivalent Brom ersetzt werden, welches nun in das Radical übergeht. Der Sauerstoff des Silberoxyds kann nicht in das Radical mit eingehen, und die Formel dieser Säure wird $C_{28} (H_9 Br) O_2 + O_2$ **), welche ein vom Benzoyl abgeleitetes Radical enthält. Ich hoffe in kurzer Zeit eine neue chlorhaltige Säure kennen zu lehren und zu beweisen, dass alles Chlor, welches sie enthält, in dem Radical enthalten ist, während ihr ganzer Sauerstoff nicht darin ist. Diese Säuren werden der von mir aufgestellten Hypothese zur Stütze dienen, nach welcher ich das Chloral als eine Verbindung einer unbekannten Säure ansehe, die ich Chloressigsäure genannt habe; ich bin sogar geneigt zu glauben, dass man diese Säure erhalten wird, wenn man aldehydsaures Silber mit Chlor behandelt.

*) In sofern sich dieselben bei genauer Prüfung bestätigen werden. D. H.

**) Dadurch dass ich den Wasserstoff und das Brom zwischen zwei Parenthesen stellte, wollte ich aufmerksam darauf machen, dass diese Substitutionen nicht ohne Analogie mit dem Isomorphismus sind.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I. u. J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Literarischer Anzeiger.

1836. No. VIII.

Dieser literarische Anzeiger wird dem *Journale für praktische Chemie*, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *F. W. Schweigger-Seidel*, und den *Annalen der Physik und Chemie*, herausgegeben von *J. C. Poggendorff*, beigeheftet. Die Insertionskosten betragen für die Zeile aus Petite, oder deren Platz, 1 Gr. no. B. Z.



